ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 FÉVRIER 1957.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès de M. **Paul Walden**, Correspondant pour la Section de Chimie, survenu à Gammertingen, Würtemberg (Allemagne), le 22 janvier, et celui de M. **Charles Killian**, Correspondant pour la Section de Botanique, survenu à Récife (Brésil), le 27 janvier. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

Les Notices nécrologiques d'usage seront déposées en l'une des prochaines séances, sur M. *Paul Walden* par M. **Georges Chaudron**, sur M. *Charles Killian* par M. **Henri Humbert**.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la distance de deux lois de probabilité.* Note de M. **Maurice Fréchet**.

Une formule explicite et simple est donnée pour représenter la distance de deux lois de probabilités quand on utilise la première des trois définitions de cette distance proposées par Paul Lévy. Une quatrième définition est proposée.

Paul Lévy a proposé (1) trois définitions de la distance de deux lois de probabilité L, L′.

Nous examinerons ici la première, qui est la plus intuitive et qui, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, conduit à des formules très simples.

Selon cette première définition, la distance (L, L′) de ces deux lois est la borne inférieure de la « distance globale »

$$([X], [Y])$$

de deux nombres aléatoires X, Y qui ont respectivement L et L′ comme lois de probabilités individuelles, quand la corrélation entre X et Y varie.

Il est clair que la distance (L, L′) va dépendre de la définition adoptée pour la distance globale de X et de Y.

Nous prendrons ici, pour cette distance, l'écart quadratique moyen de X et de Y. En appelant $F(x)$, $G(y)$, $H(x, y)$ les fonctions de répartition respectives de X, de Y et du couple (X, Y), cet écart quadratique moyen D_H a pour carré

$$D_H^2 = \mathfrak{M}_H(X-Y)^2 = \iint_P (x-y)^2\, d_x d_y\, H(x, y),$$

l'intégrale étant étendue au plan P de xOy.

Un calcul immédiat montre que l'on a, avec les notations habituelles

(1)) $$D_H^2 = (\overline{X} - \overline{Y})^2 + \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 - 2\sigma_X\sigma_Y r_H.$$

Dès lors, on peut écrire pour la distance (L, L') des deux lois

(2) $$\boxed{(L, L') = \sqrt{(\overline{X} - \overline{Y})^2 + \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 - 2\rho\sigma_X\sigma_Y},}$$

où ρ est la borne supérieure (nécessairement ≤ 1) du coefficient de corrélation (linéaire) r_H entre X et Y quand $H(x, y)$ varie. Nous allons calculer ρ.

Cas d'une même loi réduite. — Il y a un cas particulier important, où l'on peut donner immédiatement la valeur de ρ.

C'est celui où X et Y ont *la même loi réduite* [par exemple si X et Y ont chacune une densité de probabilité constante sur deux segments finis respectifs; si X et Y obéissent à la loi de Laplace (dite normale), etc.]. *Dans ce cas particulier*, on a $\rho = +1$, d'où

(3) $$\boxed{(L, L') = \sqrt{(\overline{X} - \overline{Y})^2 + (\sigma_X - \sigma_Y)^2}.}$$

Cas général. — Dans le cas général, non seulement r_H, mais aussi ρ seront inférieurs à 1. L'expression de (L, L') sera moins simple, mais s'obtiendra encore explicitement.

Nous pouvons, en effet, considérer $H(x, y)$ comme définissant un « tableau de corrélation » dont les « marges » sont définies par les fonctions $F(x)$, $G(y)$.

Or nous avons montré ([2]) que l'ensemble des fonctions $H(x, y)$ est identique à l'ensemble des fonctions de répartition dont les valeurs sont comprises entre deux d'entres elles, à savoir

(4) $$\begin{cases} H_0(x, y) = \operatorname{Max}[F(x) + G(y) - 1, 0], \\ H_1(x, y) = \operatorname{Min}[F(x), G(y)]. \end{cases}$$

Poursuivant cette étude (d'ailleurs dans un autre but), Salvemini avait conjecturé que $\mathfrak{M}_H(X - Y)^2$ atteignait sa borne inférieure pour $H \equiv H_1$. Bass a énoncé ([3]) le résultat correspondant pour r_H dans le cas où X et Y sont bornés (et m'en a communiqué la démonstration). Un peu plus tard, Dall'Aglio ([4]) a validé la conjecture de Salvemini dans un cas plus général encore.

On a donc, sous des conditions suffisantes peu restrictives (et qui ne sont peut être pas nécessaires)

$$(L, L') = \sqrt{(\overline{X} - \overline{Y})^2 + \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 - 2 r_{H_1} G_X \sigma_Y}.$$

Dall'Aglio donne la valeur explicite de $(L, L')^2$ par une combinaison d'intégrales.

On peut en donner une expression différente et peut être plus simple et plus commode sous la forme suivante.

Nous avions fait observer que si $F(x)$ et $G(y)$ sont continus et croissantes, $H_1(x, y)$ est la fonction de répartition qui correspond au cas où il y a une relation fonctionnelle croissante entre X et Y, soit

$$F(x) = G(y) \qquad \text{ou} \quad y = \lambda(x)$$

d'où

$$\boxed{(L, L') = \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} [x - \lambda(x)]^2 \, dF(x)}.}$$

Une quatrième définition. — La première définition de la distance (L, L') due à Paul Lévy répond bien à notre intuition. Mais elle exige la détermination préalable d'une borne inférieure.

Nous avons vu que cette détermination préalable a été faite dans le cas où

$$([X], [Y])_H = \sqrt{\mathfrak{M}_H (X - Y)^2}.$$

Mais elle reste à faire pour d'autres choix de la distance globale. Et non seulement ceci reste à faire, mais ce sera, en général, un problème un peu délicat, comme le montre le fait que Bass et Dall' Aglio ont dû imposer des conditions restrictives à $F(x)$ et à $G(y)$.

Pour esquiver ces deux difficultés, nous allons proposer une quatrième définition. Si celle-ci les supprime, en effet, il faut reconnaître qu'elle est moins intuitive que celle de Lévy.

Nous poserons, *a priori*, sans explication

$$(L, L') = ([X], [Y])_{H_1}.$$

On peut en donner deux justifications. D'une part, elle coïncide avec celle de Lévy, au moins dans le cas, examiné plus haut, où la distance globale de X et Y est égale à leur écart quadratique moyen. D'autre part, on peut prouver que cette valeur de (L, L') vérifie bien même dans le cas général les trois conditions imposées à la notion de distance.

Remarque. — Salvemini avait déjà observé ([1]) que « l'indice quadratique de dissemblance » de Gini est égal au second membre de (3) quand X et Y sont *laplaciennes*. D'où il résulte que *dans ce cas,* cet indice est égal à la « distance »

des deux lois de fréquence de X et de Y. On peut même prouver qu'il en est ainsi pour deux lois de fréquence quelconques de X et de Y.

Cette Note sera développée dans le numéro spécial dédié à Paul Lévy du Journal de l'École Polytechnique.

(1) *Voir* p. 331 de la 2e édition du Premier Livre de nos *Recherches théoriques modernes sur le Calcul des Probabilités*, chez Gauthier-Villars, Paris.

(2) *Ann. Univ. Lyon*, Section I, 1954, p. 53-77. *Voir* aussi un complément dans notre Note sous le même titre dans ces *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2426.

(3) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 839.

(4) *Ann. Sc. Norm. Sup.*, Pisa, série III, **10**, 1956, p. 35-74.

(5) *L'indice quadratico di dissomiglianza tra distribuzioni gaussiane*, *Societa italiana di Statistica*, Atti della XIV Riunine Scientifica, Roma, 1954, p. 1-7.

HYDRAULIQUE. — *Construction graphique et grandeurs relatives pour l'étude des surpressions dans les conduites.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

L'emploi de grandeurs relatives permet d'appliquer directement la méthode graphique classique de Bergeron à l'étude de problèmes généraux de surpressions.

Soit q_0 le débit de régime permanent, a la célérité des ondes, S la section de la conduite, en M, à l'instant t, posons

$$\xi_* = \frac{aq_0}{gS}, \qquad \mu = \frac{2L}{a}.$$

La première quantité représente la surpression consécutive à une fermeture instantanée du débit q_0, la seconde, la durée de l'aller-retour d'une onde d'un bout à l'autre de la conduite.

F et f désignant les ondes de surpression, de célérité $\pm a$, qui se croisent en M à l'instant t, où la surpression et le débit sont ξ et q, considérons les grandeurs relatives suivantes :

$$\xi' = \frac{\xi}{\xi^*}, \qquad F' = \frac{F}{\xi_*}, \qquad f' = \frac{f}{\xi_*}, \qquad q' = \frac{q}{q_0}, \qquad t' = \frac{t}{\mu}.$$

On déduit alors immédiatement des équations fondamentales d'Allievi, les relations suivantes :

$$\xi' = q' - 1 + 2F'$$
$$\xi' = -(q' - 1) + 2f'$$

D'après ces relations, le point $M'(q', \xi')$, point de fonctionnement à l'instant relatif t', dans le plan des axes $Oq'\xi'$, satisfait aux conditions suivantes : les points M' correspondant à une même valeur des ondes F' ou f' sont situés sur une même droite Φ' ou φ', inclinée de $+45°$ pour Φ' ou $-45°$, pour φ' sur l'axe des abscisses.

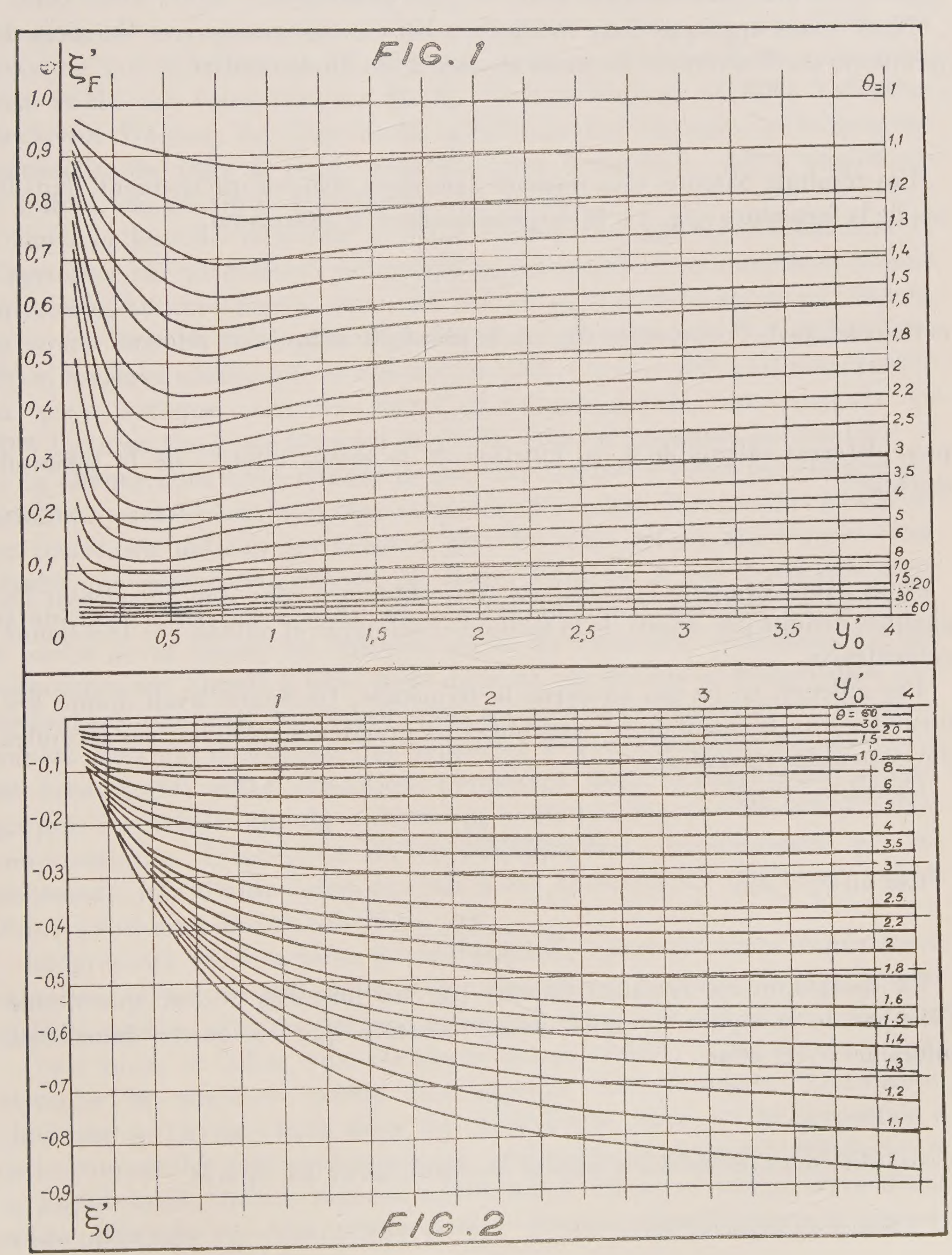
De même, les points de fonctionnement, au droit du distributeur, sont situés

sur la parabole d'axe $O\xi'$ d'équation :

$$\xi' = y'_0\left(\frac{q'^2}{\lambda^2} - 1\right),$$

avec

$$y'_0 = \frac{y_0}{\xi_*} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{s}{s_0},$$



y_0 désignant la pression statique, s et s_0 les sections ouvertes du distributeur à l'instant t et en régime permanent.

Ces données fondamentales permettent d'étendre la méthode graphique de Bergeron à l'étude directe des problèmes de surpressions, à partir des données plus générales que fournissent les grandeurs relatives, les droites caractéristiques de la méthode classique ayant ici pour pente ± 1.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude des manœuvres linéaires de fermeture ou d'ouverture de durée absolue τ, de durée relative

$$\theta = \frac{\tau}{\mu}.$$

Les résultats obtenus sons résumés dans deux abaques qui donnent, dans le cas de la fermeture (*fig.* 1), la surpression relative maximum

$$\xi'_F = \frac{\xi_F}{\xi_*},$$

et dans le cas de l'ouverture (*fig.* 2), la plus forte dépression relative

$$\xi'_0 = \frac{\xi_0}{\xi_*}.$$

pour diverses valeurs de θ, en fonction de la valeur relative de la pression statique :

$$y'_0 = \frac{y_0}{\xi_*}.$$

Nous avons comparé les résultats ainsi obtenus à ceux que fournissent les abaques déduits par Allievi de la méthode analytique et obtenu une très bonne coïncidence.

Par ailleurs, en ce qui concerne la fermeture, De Sparre avait donné des formules pour le calcul de ξ_F : exprimées en grandeurs relatives, ces formules deviennent les suivantes :

Cas où $y'_0 > 0{,}5$

$$\xi'_F = \frac{2y'_0}{(2y'_0 + 1)\theta - 1}.$$

Cas où $y'_0 < 0{,}5$

$$\xi_F = \frac{2y'_0}{4y'_0\theta - 1}.$$

En comparant les résultats fournis par ces formules à ceux que donne l'abaque de la figure 1, nous avons constaté que les écarts demeurent inférieurs à 9 % pour

$$\frac{\xi_F}{y_0} = \frac{\xi'_F}{y'_0} < 1,$$

c'est-à-dire dans les limites d'emploi des formules de De Sparre.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

MYCOLOGIE. — *Les Agarics hallucinogènes du genre* Psilocybe *recueillis au cours de notre récente mission dans le Mexique méridional et central en compagnie de M. R. Gordon Wasson.* Note de M. **Roger Heim.**

Dans deux Notes précédentes [1], j'ai présenté quelques données préliminaires sur les champignons hallucinogènes utilisés en sorcellerie par certaines tribus indiennes du Mexique, grâce aux échantillons qu'avaient bien voulu me communiquer M. R. Gordon Wasson et Mme Valentina Pavlovna Wasson, de New-York, à la suite des voyages qu'ils avaient accomplis, de 1953 à 1955, dans les pays mazatèque, mixe, zapotèque et nahua, du Mexique méridional et central.

Dans le but de recueillir à l'état vivant ces Agarics divinatoires et d'éprouver sur place leurs propriétés traditionnellement qualifiées comme enivrantes ou narcotiques, en vérité hallucinogènes, nous avons pu, depuis, parcourir avec M. R. Gordon Wasson, et en compagnie de M. Guy Stresser-Péan, les pays mazatèque et chatino, en juillet-août 1956, puis nous rendre en pays aztèque, sur les flancs du Popocatepetl, accompagnés de Mme Carmen Cook de Leonard et de M. Donald Leonard, de Mexico.

La chance nous a été donnée de pouvoir récolter à l'état frais la presque totalité de ces espèces, soit sept au moins. J'ai réussi d'autre part à cultiver sur place, en milieux artificiels à base de malt gélosé, six d'entre elles, tandis que mon collaborateur, M. Roger Cailleux, à qui j'envoyais régulièrement à Paris les sporées de ces champignons, réalisait de son côté, à partir de la spore, les cultures pures de certaines. Actuellement, nos recherches ont abouti à fixer pour deux de ces espèces la composition très favorable de milieux de culture aptes à produire des carpophores en abondance, dans des conditions qui dépassent le cadre habituel des méthodes de laboratoire; cette obtention permettra donc d'aborder les aspects propres à la nature chimique des corps actifs et à leurs propriétés pharmacodynamiques. L'ingestion de ces champignons, expérimentée personnellement, m'a d'autre part conduit à des observations qui feront l'objet d'une prochaine Communication.

La présente étude a pour but de préciser, après nos deux Notes préliminaires, la nature spécifique et les caractères essentiels de cinq remarquables espèces ainsi recueillies, celles qui se réfèrent au genre *Psilocybe.*

C'est bien, en effet, aux *Psilocybe* (sensu Quélet, Patouillard) que se rattache la majeure partie des espèces hallucinogènes mexicaines, ainsi que je l'avais établi dans une précédente Note, où je rapportais à cette coupure les *Psilocybe mexicana, cordispora, macrocystis, Mazatecorum* et *Zapotecorum,* toutes espèces mentionnées alors — sous réserve d'une étude ultérieure sur échantillons frais — comme nouvelles pour la science.

Notre expédition avec M. Gordon Wasson nous a permis de caractériser définitivement les *Psilocybe mexicana, Aztecorum, Zapotecorum* et *cærulescens*, ce dernier sous deux formes différentes : *Mazatecorum* et *nigripes.*

a. Le *Psilocybe mexicana* Heim, décrit succinctement dans ma première Note de 1956, croît à l'état naturel dans les prairies et les terres cultivées, parfois au bord des chemins, dans les champs de maïs ou en leur voisinage immédiat. Nous l'avons recueilli avec nos compagnons ([2]) en pays mazatèque, aux environs de Huautla de Jiménez, du 9 au 18 juillet 1956, à une altitude de 1500 à 1800 m environ. C'est le *pi·tpa* ([3]) des Mixes (Mazatlan de los mixes, leg. G. Wasson, 1954), le *'ndi*^{1} *ši*^{3} *tho*^{3} *ni*^{4} *se*$^{3.4}$ ([4]) des Mazatèques de Huautla (c'est encore le Psilocybe n° 3, récolté en 1953 à Huautla par G. Wasson).

A la description première, j'ajouterai les caractères très notables de l'hygrophanéité du chapeau, de son revêtement glabre et de son profil parfois heptagonal, de sa couleur ocre sur le frais (puis bientôt K. 137 pâle, sur les bords 143; ou 153 C avec le mamelon 153 D), et devenant glauque verdâtre par la dessiccation (K. 128 sur le disque, 178 C dessous, 203 A dans la partie cylindracée du piléus). Dans le type, le diamètre du chapeau n'excède pas 2 cm, aucun bleuissement ne se manifeste dans la chair qui est ocracé clair dans le chapeau et plus pâle dans le pied, celui-ci long, grêle, tenace, tendant vers le roux (K. 127 à 152, ou 128), creux, la cavité étant tapissée d'un tomentum blanc. Les lames sont brun subolivâtre, puis pourpre foncé (de 130 à 65), finalement violet foncé (K. 65). La teinture de gaïac colore en bleu vif au bout de quelques minutes la chair du haut du pied et du chapeau ainsi que la trame des lames.

Ce champignon a été retrouvé au cours de notre séjour en pays chatino, qui constitue une petite enclave entre les régions mixtèque et zapotèque, près de Yaitépec ([5]) dans le district de Juquila; les Indiens le nomment *cuir*^{3} *ya*^{2}*jo*^{3}'T'*o*^{3}*ki*^{3} ([6]). Son odeur *violente* de farine et sa saveur astrictive sont celles qui se retrouvent dans la plupart des autres Agarics hallucinogènes.

Les spores mesurent sur certains échantillons 9-11,5 × 6-7,5 en frontal, 9-10,5 × 6-7 μ en dorsiventral, sur d'autres 8-10 × 6-7 et 9-10 (-11) × 5-7, sur d'autres encore 7-9 × 5,5-6 et 7-8 × 5-5,5 μ seulement.

Tels sont les caractères essentiels de cette espèce *à l'état sauvage.* Nous verrons ailleurs quelles modifications dans sa morphologie et son chimisme entraîne la culture au laboratoire.

b. Au *Psilocybe cærulescens* Murrill je rattache deux formes distinctes recueillies dans les pays mazatèque (Huautla de Jiménez, juillet 1956) et chatino (Yaitépec, juillet-août 1956); nous les appellerons respectivement var. *Mazatecorum* et var. *nigripes.*

Le *Ps. cærulescens* Murr. var. *Mazatecorum* Heim a été observé en

abondance dans la région de Huautla de Jiménez, toujours sur résidus provenant du traitement de la canne à sucre. On sait déjà par ma Note précédente de quelle variabilité morphologique ce champignon est le siège. Elle nous est apparue quand nous avons pu constater les différences entre les échantillons poussés à l'ombre des caféiers et ceux venus en plein soleil sur tas amoncelés de bagasse. Dans le premier habitat, le champignon se montre plus grêle, la chair piléique, pelliculaire, livrant ainsi des stries pliciformes obtuses dans la partie moyenne du rayon. La couleur du chapeau, brun verdâtre (K.139) ou noir-pourpre (K.70), son aspect gras et brillant, l'umbo net, d'un ton brun-noir à peine bleuâtre, le différencient des exemplaires poussés à la lumière, où le chapeau, hygrophane et en cloche, à peine visqueux puis glabre, non sillonné-strié à l'état adulte, d'un brun obscur où se mêlent l'ocre, le roux et l'olivâtre, pâlit rapidement au début de la dessiccation, devenant peu à peu ocre à partir du sommet, et tendant vers un gris olivâtre; au sommet, plus fauve, s'imprime une dépression que limite un bourrelet circulaire; le pied est épais, paille subocracé, et parfois bleuit subtilement et très localement à la base; il est revêtu d'une pellicule papyracée séparable, enveloppant elle-même un cortex épais de 2 mm et une cavité large du tiers. Les jeunes champignons se révèlent irréguliers dans leur convexité, festonnés-lobulés et anarchiquement sillonnés à la marge, généralement ocres brunâtres, parfois — quand ils ont souffert — entièrement verts bleuâtres. Le pied, cylindracé et robuste, se montre à l'état jeune guêtré entièrement d'un voile floconneux-soyeux et blanc, faisant place bientôt, dans la moitié inférieure, à des mouchetures apprimées, en flamme, tandis qu'il subsiste un appendiculum cortinoïde autour du chapeau. Le mycélium, abondant, est spartoïde et presque rhizomophoïde, blanchâtre ou bleuâtre.

Le champignon à la rupture ou la section devient çà et là bleu-vert assez intense (K.399). Sa chair est élastique, brun foncé sous la pellicule piléique selon une profondeur des 3/4 de la chair, et gris olivâtre dans le pied; l'hypophylle, nettement différenciée, apparaît brune et se scinde en deux à l'insertion sur le cylindre annulaire formé par le cortex pédiculaire. Les lames, paille foncé (153 C), puis mauve, revêtent la couleur K.73 au milieu de leur développement. Serrées, étroites, adnées, elles se rétrécissent fortement vers la marge piléique, qui est étroitement involutée, et leur arête au bord ondulé blanchâtre devient parfois bleu-vert. La chair vire au bleu intense, instantanément, sous l'action du gaïac.

Les spores de diverses récoltes montrent une relative constance, que ne présentaient pas les échantillons précédemment transmis par M. Wasson : $6\text{-}7\text{-}8 \times 5\text{-}6\text{-}6{,}5$ en frontal, $6\text{-}7{,}5\text{-}8 \times 4\text{-}5\ \mu$ en dorsiventral. L'odeur violente, même incommodante, de farine devient spermatique au début de la putréfaction et le goût est pareillement désagréable.

Cette espèce est le *'ndi*^{1} *ši*^{3} *tho*^{3} *ki*^{3} *šo*^{1} des Mazatèques de Huautla (7).

c. Dans la var. *nigripes* Heim, qui croît dans le pays chatino où les Indiens nous ont apporté des échantillons qui n'ont été ramassés que par eux, le chapeau, jeune, est d'un bleu-vert métallique qui subsistera sur l'adulte où le diamètre atteint 5,5 cm, à moins qu'il ne tourne, parfois, à l'ocre clair; la cortine, rachnoïde et blanche, est abondante sur les jeunes carpophores, mais elle reste sommitale. Le champignon se différencie encore du *Mazatecorum* par le pied cylindracé, étroit, raide et bientôt *entièrement noir* avec un subtil reflet bleu-violet sur l'adulte, alors qu'il se montre olivâtre-bleuté sur le jeune. De 7-10 × 0,45-0,8 cm, il est plus grêle que le *Mazatecorum*, plus épais et plus régulier que le *Zapotecorum*.

L'odeur est pareillement celle de farine rance, violente — un peu moins forte cependant que dans le *Mazatecorum* —, la saveur celle de la farine, puis âpre. La chair, de couleur crème, roussâtre à la base du pied, reste immuable. Celui-ci se montre creux, fibreux-élastique, le canal central occupant la moitié du diamètre. Les lames deviennent violacées (K.565-590), mais restent longtemps gris-chamois (138-162); elles noircissent sur l'arête et, çà et là, par points isolés, sur les faces. Un troisième caractère sépare ce champignon du *Mazatecorum* : c'est la réaction négative au gaïac sur la chair.

Les spores, subisodiamétriques, presque identiques à celles du *Mazatecorum*, mesurent 6,3-8,5 × 4,7-6 μ.

Peut-être serai-je conduit plus tard à décrire séparément les deux *Psilocybe* de la stirpe *cærulescens*, le *nigripes* présentant trois caractères bien distincts : l'inactivité à la teinture de gaïc, la teinte d'un blanc persistant de la chair, la couleur et la gracilité du pied. Ajoutons que le *nigripes* est le *cui*^{3}*ya*^{2}*jo*^{3}*'o*^{3}*su*^{4} (8) des Indiens Chatinos de Yaitépec.

d. Le *Psilocybe Zapotecorum* recueilli dans la seule région chatino, est, de tous les Psilocybes hallucinogènes, l'espèce la plus spectaculaire. A dire vrai, il est très différent de tous les Psilocybes connus et ne rappelle même aucune autre Agaricacée par l'étrangeté de son port, la hauteur et l'étroitesse de son pied, l'irrégularité exceptionnelle de son chapeau, qui atteint seulement 6 cm de diamètre, l'amplitude de la gamme de ses variations de teintes, allant de l'ocre citrin au pourpre-brun-noir foncé (K.45), en passant par l'ocre de miel, le bleu-vert, le brun, le pourpre, les taches couleur miel s'élargissant par la dessiccation — l'espèce est hygrophane malgré la fermeté de sa chair. — Le pied constitue l'organe le plus étonnant de cette silhouette : grossièrement tordu, parfois presque enroulé, éminemment fibreux et dur comme la tige d'une plante à fibres, constitué de trois zones dont une moelle très différenciée, il atteint près de 20 cm de haut. Les lames, violacé-noir, sont de la couleur de celles du *Lacrymaria velutina*. La chair bleuit souvent et rapidement au section-

nement, coloration qu'on retrouve çà et là sur les échantillons adultes ou vieux et sur une bonne partie du pied.

Les spores mesurent 6-8,75 × 3,5-4,5 (-5) × 3-4,2 μ.

Ajoutons que cette espèce vient sur la terre immergée des marécages. Nous en avions reçu un seul exemplaire que M. R. G. Wasson avait recueilli à San Agustin Loxicha dans la Sierra Costera, en juillet 1955. C'est la *piule de barda* (= narcotique de la couronne d'épines de Jésus-Christ), c'est aussi le *mbey san* (= champignon saint) des Zapotèques. C'est encore le *cui*^{3} *ya*^{3} *jo*$^{3'}$ *o*$^{3'}$ *tnu*^{3} des Chatinos de Yaitépec ([9]).

e. Enfin, le *Psilocybe Aztecorum* Heim croît sur les flancs du Popocatepetl, sur la terre, au voisinage immédiat des herbes formant la strate graminéenne de la pinède d'altitude (vers 3 300-3 500 m). Il ressemble à une miniature du *Mazatecorum*. Son chapeau ocre clair, plus brun vers le sommet, d'un vert-gris bleuâtre vers la marge, bombé et subumboné, ne dépasse jamais 2,5 cm de diamètre. Il est presque impossible de décrire les chatoiements, la subtilité et la diversité des tons métalliques dont est fait le revêtement du chapeau. Celui-ci est peu hygrophane, le pied long, grêle, irrégulier, sinueux, fibro-tordu, aplati mais plein, clair en haut, jaunâtre verdoyant par places, plus foncé à la base et à chair blanche immuable. Le gaïac est inactif sur elle. Son odeur est encore celle de la farine fraîche, nette mais faible. Les lames se montrent violet-pourpre, avec un liséré blanc marginal.

Les spores sont nettement différentes des précédentes, et les plus grandes parmi celles des Psilocybes hallucinatoires : 11-14 × 6-7,3 μ. Il est à remarquer, une fois de plus, que, parmi ces Psilocybes, c'est l'espèce alpine, recueillie à la plus haute altitude, qui est la plus petite et porte les spores les plus grosses (remarque qui semblerait appuyer les observations que j'ai faites autrefois sur les caractères des formes alpines de champignons charnus dans les Alpes françaises), mais ce peut n'être là qu'une coïncidence.

En vérité, nous avons cherché en vain deux fois ce champignon sur son lieu de croissance, et c'est une *curandera* de San Pedro Nexapa, près d'Amecameca, qui nous en a remis une soixantaine d'exemplaires frais, recueillis le matin même, le 18 août 1956.

Tels sont les caractères des cinq Psilocybes hallucinogènes, tous à spore de pigment ocre clair, que nous avons recueillis en compagnie de M. G. Wasson, au cours de nos récentes expéditions dans les pays mazatèque, chatino et aztèque. Une parenté étroite rapproche quatre d'entre ces formes, le *Ps. mexicana* paraissant s'en séparer par diverses particularités : c'est, en effet, surtout entre *Mazatecorum*, *nigripes*, *Zapotecorum* et *Aztecorum* que se révèlent d'étroits rapports physionomiques, pigmentaires et structuraux.

Quelques particularités leur sont communes : la forme et la couleur sporales, certains coloris métalliques, une tendance au bleuissement superficiel, qui devient profond chez *Zapotecorum*, enfin une odeur très particulièrement écœurante de farine — moins vive dans l'espèce *Aztecorum* que chez les quatre autres — et une nette acrescence dans le goût.

Parmi les quelques différences qui séparent les chimismes de ces diverses espèces, j'insisterai sur celle qui concerne le virage de la chair, naturel d'une part, en présence de la teinture de gaïac — réactif des oxydases — d'autre part, double critère permettant déjà de séparer les formes sauvages recueillies.

Mentionnons encore le caractère vraisemblablement microendémique de la plupart de ces Psilocybes, sauf pour le *mexicana*, à aire de distribution plus large. Certes, nous avons été conduit à rattacher à l'espèce *cærulescens*, décrite par Murrill de l'Alabama, deux des formes recueillies, mais l'une surtout — le *nigripes* — s'en distingue si nettement par quelques indices d'importance que nous l'aurions séparée spécifiquement du type si nous n'avions cru comprendre la haute variabilité de ces champignons, particularité physionomique saisissante qui s'exagère dans les obtentions culturales et qui s'ajoute à toutes celles, d'ordres différents, sur lesquelles nous reviendrons.

(1) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 965 et 1389.

(2) A cette première expédition participaient également le biochimiste James A. Moore, Professeur à l'Université de Delaware (U. S. A.), et le photographe Allan Richardson, de New-York.

(3) Littéralement : *pareil à un fil*. Le point · indique que la voyelle précédente est longue.

(4) L'appellation associe successivement le *respect affectueux*, *ce qui jaillit hors du sol* (le champignon sacré) et *l'oiseau*. L'apostrophe initiale correspond à une fermeture de la glotte; les chiffres s'appliquent aux tons, « 1 » étant le plus élevé.

(5) Nous avons bénéficié en ce village de l'hospitalité précieuse et du concours du missionnaire Bill Upson à qui nous devons aussi les précisions sur les termes chatinos.

(6) Littéralement : *le champignon saint des prairies*.

(7) Le terme associe successivement *le respect affectueux*, *ce qui jaillit hors du sol* (le champignon sacré) et *le glissement de terre*.

(8) Littéralement : *champignon saint de puissance*.

(9) Littéralement : *grand champignon sacré*.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Surfaces à courbures opposées.*

Note de M. **Georges Bouligand**.

1. Je complète ici les résultats d'une Note précédente (1), sur les problèmes concernant l'obtention de surfaces à courbures opposées. Il s'agira d'abord, en partant d'une portion de surface donnée

$$z = f(x, y) \qquad \text{sous la condition} \quad f_{xx}f_{yy} - (f_{xy})^2 < 0,$$

de rechercher s'il existe une *surface convexe* SC, définie par $z = \varphi(x, y)$ et telle que φ soit solution de l'équation

$$(\mathrm{E}\varphi) \qquad f_{xx}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} - 2f_{xy}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x\,\partial y} + f_{yy}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = 0.$$

Inversant ainsi la donnée et l'inconnue dans le problème au nº 2 de la Note citée, on est en présence d'une situation différente, car en prenant les deux vecteurs

$$(f_{xx}, f_{xy}, f_{yy}) \quad \text{et} \quad (\varphi_{xx}, \varphi_{xy}, \varphi_{yy}),$$

conjugués par rapport au cône $rt - s^2 = 0$, le premier lui est maintenant extérieur, et de la sorte le second peut lui être intérieur ou extérieur. La question est de savoir si, parmi les solutions de $(\mathrm{E}\varphi)$, il y en a qui sont des surfaces convexes. En restant dans la généralité, il semble difficile d'obtenir mieux à ce sujet qu'un résultat local. A cette fin, on peut construire une solution $z = \psi(x, y)$ de $(\mathrm{E}\varphi)$ provenant de valeurs r_0, s_0, t_0 attribuées aux dérivées secondes de ψ pour le couple (x_0, y_0) en imposant auxdites valeurs les conditions

$$(f_{xx})_0 t_0 - 2(f_{xy})_0 s_0 + (f_{yy})_0 r_0 = 0 \qquad \text{et} \qquad r_0 t_0 - s_0^2 > 0.$$

Une telle solution existe alors à un ordre de dérivabilité convenable supposé réalisé par f dans un voisinage suffisamment restreint de (x_0, y_0), mais non spécifié. La difficulté serait de prolonger cette solution dans tout le champ où f a été donnée.

2. Le retour au global reste malaisé même en des cas où $(\mathrm{E}\varphi)$ prend des formes simplifiées. Supposons d'abord que f soit du type $\mathrm{A}(x) - \mathrm{B}(y)$ avec A et B convexes vers le bas, et notons X^2 et Y^2 les dérivées secondes $\mathrm{A}''(x)$ et $\mathrm{B}''(y)$. L'équation $(\mathrm{E}\varphi)$ s'écrit alors

$$(e\varphi) \qquad \frac{1}{\mathrm{X}^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = \frac{1}{\mathrm{Y}^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}.$$

Supposons encore que X et Y soient positives (sens strict) et introduisons les fonctions $\xi(x)$, $\eta(y)$ telles que $\mathrm{X}\,dx = d\xi$, $\mathrm{Y}\,dy = d\eta$. L'intégrale générale de $(e\varphi)$ s'obtient sous la forme d'une somme

$$\varphi = g(\xi + \eta) + h(\xi - \eta)$$

dont chaque terme reste constant sur une asymptotique de $z = \mathrm{A} - \mathrm{B}$. Les conditions à remplir par les fonctions arbitraires g et h, ou même par une de ces fonctions quand l'autre est zéro [2] pour avoir ainsi une solution *convexe* de $(e\varphi)$ sont peu maniables. Mais on note à ce titre qu'en posant

$$f_1 = \mathrm{A}(x) - \mathrm{B}(y) \qquad \text{et} \qquad \varphi_1 = \mathrm{C}[\mathrm{A}(x) + \mathrm{B}(y)] + \alpha x + \beta y + \gamma,$$

C, α, β, γ, étant des constantes, on accède à des *solutions généralisées*, en prenant $\mathrm{A}(x)$ et $\mathrm{B}(y)$ convexes et de même sens quant à Oz, sous les

conditions les plus larges introduisant la convexité d'une des régions citées [par exemple : $z \geqq A(x)$]. Cela donne un exemple de surface $z = f_1$ ralliable au type à *courbures opposées* par un processus extensif issu d'un principe qu'explicitera ci-dessous le n° 4; et cela, bien que sur un ensemble de mesure nulle, éventuellement partout dense, il n'y ait pas planéité du contingent. Dans cet exemple, l'existence des éléments de contact du premier ordre, envisagée fin du n° 2 de la Note précédente, appelle donc la restriction d'un *presque-partout*. D'ailleurs, la surface $z = f_1$ s'offre comme extrémale d'une intégrale

$$I = \iint_D [M(p) + N(q)]\,dx\,dy,$$

où le crochet enferme une fonction convexe de p, q dont les deux termes M, N sont liés à $A(x)$, $B(y)$ par des conditions déterminant ces fonctions à un binome linéaire près et à leur multiplication près par un même coefficient numérique. On peut notamment prendre

$$M'(p) = x, \qquad N'(q) = -y$$

d'où

$$p = A'(x), \qquad q = B'(-y);$$

A' et B' symbolisant des fonctions croissantes de leurs arguments respectifs, ce qui donne bien, ayant intégré $p\,dx - q\,d(-y)$ une différence du type f_1 ci-dessus. Choisissons maintenant pour D l'intérieur d'un cycle simple sur lequel on envisage des fonctions z prenant les mêmes valeurs que cette différence. Je dis que, malgré l'extension admise pour la convexité, la propriété de minimum de I a encore lieu, dans le champ fonctionnel indiqué, pour cette différence. Cela découle, comme en les cas plus usuels, de l'intervention d'un flux conservatif, les intégrales étant à prendre au sens de Lebesgue ([3]). La marche du raisonnement est, à part cela, inchangée. Et c'est la dite propriété de minimum qui rend naturelle l'adjonction à la classe des surfaces à courbures opposées de surfaces telles que $z = f_1$ dans les conditions ci-dessus; adjonction dont l'opportunité me semblait jusqu'à présent indécise ([4]).

3. On pourrait encore prendre une f du type $yV(x) + U(x)$, pour faire disparaître dans $(E\varphi)$ le troisième terme et se ramener ainsi à une équation linéaire en $\partial\varphi : \partial y$. Mais ici encore, la possibilité d'accéder par des opérations usuelles à l'intégrale générale et celle d'user des combinaisons linéaires et à coefficients positifs de deux intégrales convexes pour en obtenir de nouvelles ne semblent pas aptes à fournir d'emblée l'ensemble des intégrales convexes. On voit ainsi combien s'annonce difficile de décider si le principe de recherche noté (P_1) au n° 2 de la communication citée peut ou non fournir une surface quelconque à courbures opposées, même sous conditions de dérivabilité de plus en plus fortes.

4. Revenant au point de vue local, et à la forme

$$J[\mathbf{grad}(f+\varphi)] - J[\mathbf{grad} f] - J[\mathbf{grad}\,\varphi] = 0$$

de l'équation ($E\varphi$), on voit qu'en prenant autour d'un point où les deux derniers jacobiens ne sont, ni nuls, ni opposés, une région quelconque R assez petite et en notant par exemple $[(\mathbf{F})R]$ l'ensemble déduit de R par la transformation que détermine $\mathbf{grad} f = \mathbf{F}$, l'équation ($E\varphi$) conduit à la relation suivante entre mesures algébriques d'aires

$$\mathrm{mes}^{(2)}[(\mathbf{F}+\mathbf{\Phi})R] = \mathrm{mes}^{(2)}[(\mathbf{F})R] + \mathrm{mes}^{(2)}[(\mathbf{\Phi})R].$$

Cette dernière forme de condition, dispensant d'introduire les dérivées secondes de f et φ, et opérant *entre mesures d'aires*, appartient à un type dont un cas plus simple est celui des transformations ponctuelles assurant la conservation des aires ([5]), problème où l'on peut transgresser les correspondances s'exerçant point à point, pour ne plus retenir que des ensembles ayant même mesure d'ordre 2 et où de plus, à l'équation ($E\varphi$), se substitue la suivante

$$g_x\psi_y - g_y\psi_x = 1 \qquad \text{(en conservant l'orientation).}$$

Dans ces conditions où, entres autres possibilités, un point et un arc rectifiable peuvent se trouver associés par la correspondance directe ou par son inverse, on voit s'élargir l'idée de ces solutions généralisées réclamées par l'exemple du n° 2, les gradients pouvant eux-mêmes comporter des indéterminations compatibles avec la dernière forme de condition astreignant f, φ.

Mais l'intérêt de ces remarques se porte vers des extensions possibles de la classe des surfaces à courbures opposées, non vers leur obtention constructive.

5. D'un autre point de vue, on pourrait chercher à résoudre l'inégalité $rt - s^2 < 0$ en écrivant

$$rt = s^2 - \sigma^2,$$

d'où $s - \sigma = r\lambda^{-1}$ et $s + \sigma = t\lambda$, en faisant désigner à σ, λ des fonctions de x, y. Il en découle alors

$$\lambda^2 t - 2\lambda\sigma + r = 0,$$

et en se donnant $\lambda(x, y)$ on est ainsi ramené au principe géométrique (P_3) de ma Note précédente. Mais ce traitement linéaire s'étend à d'autres inégalités différentielles moins faciles à interpréter géométriquement. Je signale enfin, sans y insister, la recherche des surfaces à courbures opposées qui seraient engendrées par les courbes d'une congruence donnée.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 419, Le mot *vice-versa*, p. 420, ligne 13 n'envisage que de permuter f et φ.

(2) Une solution φ de ($e\varphi$) telle que toute fonction de φ soit aussi solution est toujours en dépendance, soit de $\xi + \eta$, soit de $\xi - \eta$. Des solutions convexes étant obtenues dans

chacun de ces types, avec même sens de convexité, d'autres s'en déduiront par des combinaisons linéaires à coefficients positifs (n° 3 du texte).

(3) *Princ. Anal. géom.* t. 1, Vuibert, 1949, p. 390.

(4) *Rendic. Sem. Matem. di Padova*, 24, 1955, p. 61. La classe Γ envisagée à cet endroit est implicitement supposée *minimale*.

(5) *Gazeta de Matemàtica*, 15, 1953, fasc. 56, p. 1-4.

Au nom de M. **Jean Timmermans**, Correspondant, M. **Paul Pascal** fait hommage à l'Académie du volume contenant le texte complet des *Rapports et discussions* qui ont été développés lors de la réunion du *Dixième Conseil de Chimie* de l'Institut Solvay, de Bruxelles, dont M. Timmermans était le secrétaire. L'ensemble de ces textes est relatif aux propriétés de l'état solide de la matière et plus particulièrement des phases non stœchiométriques, ou des composés d'insertion.

M. **Henri Besairie** adresse en hommage à l'Académie le fascicule suivant, qu'il a rédigé avec M. Collignon : Congrès géologique international. Commission de Stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume IV. *Afrique* (sous la direction de Raymond Furon). Fascicule II : *Madagascar.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Paul Montel** :

Science et esthétique. *Principes de morphologie générale*, par Édouard Monod-Herzen. Tome I : *Formes définies, familles de formes, formes associées, forme et fonctionnement, des cristaux à la matière vivante.* Tome II : *Matière vivante, morphologie humaine, esthétique.* Deuxième édition.

COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1957, ouvert en la séance du 28 janvier, est clos en celle du 4 février.

59 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Francœur, Carrière, prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en* 1940-1945. — MM. J. Hadamard, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier, G. Darmois, M. Fréchet.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Poncelet, Pierson-Perrin.* — MM. A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

III. ASTRONOMIE : *Prix Damoiseau.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, P. Montel, A. Pérard, J. Cabannes, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder, G. Darmois.

IV. GÉOGRAPHIE : *Prix Gay, Tchihatchef.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, A. Pérard, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard.

V. NAVIGATION : *Prix Plumey.* — MM. M. de Broglie, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard.

VI. PHYSIQUE : *Prix Henri de Parville, Paul Marguerite de la Charlonie, fondation Fernand Holweck.* — MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, Ch. Mauguin, C. Gutton, F. Joliot, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, E. Darmois, F. Perrin.

VII. CHIMIE : *Prix Montyon des Arts insalubres, Jecker, fondation Cahours, médaille Berthelot, prix Philippe A. Guye.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, P. Lebeau, J. Duclaux, A. Portevin, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron.

VIII. GÉOLOGIE : *Fondation Lucien Cayeux, Fonds des jeunes géologues.* — MM. M. Caullery, Ch. Jacob, Ch. Mauguin, F. Grandjean, R. Courrier, P. Fallot, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, G. Delépine.

IX. BOTANIQUE : *Prix Montagne, Foulon.* — MM. G. Bertrand, L. Blaringhem, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier, N....

X. ZOOLOGIE : *Prix Da Gama Machado, Pouchard.* — MM. M. Caullery, P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Chr. Champy.

XI. ÉCONOMIE RURALE : *Prix Lac, Foulon.* — MM. G. Bertrand, L. Blaringhem, R. Souèges, R. Courrier, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de la Rivière, R. Fabre, C. Bressou, N....

XII. ANTHROPOLOGIE : *Prix André-C. Bonnet.* — MM. M. Caullery, L. Blaringhem, P. Portier, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, J. Piveteau.

XIII. MÉDECINE ET CHIRURGIE : *Prix Montyon, Barbier, Bréant, Charles Bouchard.* — MM. P. Portier, E. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy, F. de Gaudart d'Allaines.

XIV. CANCER ET TUBERCULOSE : *Prix Bariot-Faynot, Fondation Roy-Vaucouloux, prix Louise Darracq, Eugène et Amélie Dupuis.* — MM. M. Caullery, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy.

XV. Physiologie : *Prix Montyon, L. La Caze.* — MM. M. Caullery, P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain.

XVI. Applications de la Science a l'Industrie : *Prix Henry Giffard, Caméré, prix du Calcul mécanique.* — MM. L. de Broglie, R. Esnault-Pelterie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, A. Pérard, R. Courrier, P. Chevenard, G. Poivilliers, G. Darrieus, H. Parodi, R. Perrin.

XVII. Statistique : *Prix Montyon.* — MM. L. Blaringhem, Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, G. Darmois.

XVIII. Histoire et philosophie des sciences : *Prix Binoux.* — MM. M. Caullery, M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, R. Courrier, R. Heim, R. Garnier.

XIX. Ouvrages de sciences : *Prix Henri de Parville.* — MM. L. Binet, P. Montel, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. E.-G. Barrillon, M. Caullery, A. Pérard.

XX. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. L. Binet, P. Montel L. de Broglie, R. Courrier.

XXI. *Prix d'Aumale, Hirn, Henri Becquerel, Berthault, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Louis Bonneau, fonds des Laboratoires, fondations Girbal-Baral, Richard, fonds des Bourses, fonds d'assistance.* — MM. L. Binet, P. Montel; L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, G. Bertrand.

XXII. *Prix fondé par l'État* (Grand prix des Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Caullery, L. Blaringhem, M. Delépine, L. Binet, R. Souèges, P. Fallot, R. Courrier, P.-P. Grassé.

XXIII. *Prix Petit d'Ormoy* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, P. Chevenard, G. Ribaud.

XXIV. *Prix Le Conte.* — MM. L. Binet, P. Montel; L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus ultérieurement.

XXV. *Prix Houllevigue* (Sciences mathématiques et physiques). — MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, E.-G. Barrillon, A. Pérard, G. Darrieus, G. Ribaud.

XXVI. *Prix Parkin.* — MM. Ch. Maurain, Ch. Jacob, G. Ramon, R. Courrier, P. Fallot, M. Delépine, R. Souèges, P. Pruvost.

XXVII. *Prix Aimé Berthé.* — (Sciences chimiques et naturelles). — MM. M. Caullery, M. Delépine, Ch. Jacob, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé.

XXVIII. *Prix Lonchampt.* — MM. G. Bertrand, M. Caullery, M. Delépine, L. Binet, R. Courrier, G. Guillain, R. Souèges, R. Heim.

XXIX. *Prix du Général Muteau* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. G. Bertrand, M. Caullery, M. Delépine, Ch. Jacob, L. Binet, A. Portevin, R. Souèges, R. Courrier.

XXX. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. L. Binet, L. de Broglie, R. Courrier, J. Cabannes, G. Ribaud, G. Bertrand, P. Lebeau, P. Portier.

XXXI. *Prix Ernest Dechelle* (Sciences chimiques et naturelles). — MM. G. Bertrand, M. Caullery, Ch. Jacob, A. Portevin, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim.

XXXII. *Prix du Docteur et de Madame Henri Labbé.* — MM. G. Bertrand, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, Chr. Champy, R. Fabre.

XXXIII. *Fondation Jaffé.* — MM. L. Binet, P. Montel; L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus ultérieurement s'il y a lieu.

XXXIV. *Prix du Conseil supérieur de la recherche scientifique et du progrès technique.* — MM. L. Binet, P. Montel; L. de Broglie, R. Courrier et sept membres qui seront élus ultérieurement s'il y a lieu.

XXXV. *Conseil Loutreuil.* — MM. L. Binet; L. de Broglie, R. Courrier; P. Montel, G. Bertrand, M. de Broglie.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de la Défense nationale et des Forces armées** invite l'Académie à désigner l'un de ses Membres qui fera partie du Conseil de perfectionnement de l'École polytechnique en vertu du décret du 28 janvier 1957.

M. **Maurice Fontaine** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par la mort de M. *André Mayer*.

M. **André Duffaure** adresse des remercîments pour la distinction qui lui a été accordée.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Jacques Butterlin. *Une microfaune nouvelle du crétacé supérieur de la République d'Haïti;*

2° *The river Klarälven. A study of fluvial processes,* by Åke Sundborg. (Thèse, Uppsala);

3° Science Council of Japan. *Proceedings of the International Symposium on Algebraic Number Theory*. Tokyo & Nikko, september 1955;

4° Meteorological and geophysical Service. Djakarta (Indonesia). *Meteorological data of Indonesian Aerodromes*, 1951;

5° DOUGLAS MC KIE. *Three historical notes : Boyle's Library ; The Descent of Pierre Joseph Macquer* (1718-1784); *Sir Thomas Browne and Biringuccio's « Pirotechnia »*;

6° BERNARD CHOVITZ and IRENE FISCHER. *A New Determination of the Figure of the Earth from Arcs;*

7° *Melbourne astrographic Catalogue*, 1900.0. Vol. 5. *Zones* — 73° *and* — 74°. *Rectangular coordinates and diameters of star images*, from R. L. J. ELLERY, PIETRO BARACCHI and J. M. BALDWIN;

8° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut istorii estestvoznania. *Otcherki po istorii evolioutsionnoï idei v Rossii do Darvina*. Tom I, par B. E. RAÏKOV;

9° Id. Naoutchno-populiarnaia Seria. *Otcherki po istorii Rousskogo zemlevedenia*, I, par M. S. BODNARSKII;

10 Université de Kiev. *Troudy Kievskoï astronomitcheskoï Observatorii*. Tom I.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Ensembles jouissant de la propriété de Baire au sens restreint*. Note (*) de M. **ISAAC KAPUANO**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

M désignant un ensemble linéaire jouissant de la propriété de Baire au sens restreint; propositions concernant les ensembles $\mathcal{G} \subset M$ qui sont des G_δ relativement à M, ainsi que les ensembles $\mathcal{C} \subset M$ qui jouissent de la propriété C. Décompositions non dénombrables de M.

LEMME 1. — *L'hypothèse* H *du continu est équivalente à la proposition* π_1 *suivante : Tout ensemble parfait est réunion de* $\aleph_1$ *ensembles fermés* F_ν *deux à deux disjoints et non denses sur* P.

Il suffit de montrer que $\pi_1 \to$ H. Admettons π_1. Je dis alors :

A. Il existe Ω familles $\Phi_\varkappa = \{e_{\varkappa\mu}\}$ chacune de type $\Omega^{\text{ième}}$, constituée d'ensembles fermés deux à deux disjoints et ayant la propriété suivante.

a. Soit $\Psi = \{\Phi_\varkappa\}$ et $\Phi_{\varkappa_i} \in \Psi$ avec $i = 1$ ou 2. Il existe un $\Phi_{\varkappa_3} \in \Psi$ tel que tout $e_{\varkappa_3\mu} \in \Phi_{\varkappa_3}$ soit non dense sur tout $e_{\varkappa_1\mu_1}\, e_{\varkappa_2\mu_2}$ avec $e_{\varkappa_1\mu_1} \in \Phi_{\varkappa_1}$ et $e_{\varkappa_2\mu_2} \in \Phi_{\varkappa_2}$.

b. Pour tout $\varkappa$ fixe $\sum e_{\varkappa\mu} = \mathrm{P}$.

De π_1 suit en effet que A est satisfaite pour $\varkappa = 1$. Soit k un entier naturel. Si A est satisfaite pour $\varkappa = k$, elle l'est pour $\varkappa = k + 1$. (Pour le voir on supposera notamment que si $e_{k+1,\mu} \in \Phi_{k+1}$ il existe un $e_{k\nu} \in \Phi_k$ contenant $e_{k+1\mu}$). Donc A est vraie pour $\varkappa < \omega$. Je dis que A est vraie pour $\varkappa = \omega$: Soit $\mathcal{F}_\nu = \prod_k \sum_{\mu_n} e_{k\mu_n;\nu}$ avec $e_{k\mu_n;\nu} \in \Phi_k$

les $e_{k\mu_n;\nu}$ étant dénombrables et tels que pour $\mu \neq \nu$, on ait $\mathcal{F}_\mu \mathcal{F}_\nu = \emptyset$. On peut faire parcourir à ν tous les ordinaux $< \Omega$ en sorte que tout point $p \in P$ soit contenu dans un $\mathcal{F}_\nu$ et un seul. En effet on aura $p \in e_{k\lambda_k} \in \Phi_k$. Or $\overline{\lim}\, \lambda_k < \Omega$. Par ailleurs de π_1 suit l'existence d'un G_δ effectif $\mathcal{G}$ tel que π_1 soit vraie en substituant $\mathcal{G}$ à P. Cela étant rappelons le théorème de M. M. Kondô [1] : *Soient* E_i ($i = 1$ *ou* 2) *deux ensembles linéaires, boréliens, tels que, si* $\mathcal{J}_i$ *est un intervalle joint à* E_i, $E_i \mathcal{J}_i$ *ne soit pas un* F_σ. *Il existe une fonction continue et biunivoque transformant* E_1 *en* E_2 *et tout ensemble fermé* $F_1 \subset E_1$ *en un ensemble fermé* $F_2 \subset E_2$.

Donc dans π_1, P peut même être remplacé par un $F_{\sigma\delta}$. Mais dès lors chacun des $\mathcal{F}_\nu$ est réunion de Ω ensembles $e_{\omega\nu}$ fermés deux à deux disjoints. Pour $\varkappa > \omega$ la démonstration s'achève par induction transfinie.

Définition 1. — Soit $e_{\nu_i \lambda_i} \in \Phi_{\nu_i}$ ($i = 1, 2, 3$) et $p \in e_{\nu_1\lambda_1} e_{\nu_2\lambda_2} e_{\nu_3\lambda_3}$ un point tel qu'il existe un ensemble parfait π_p pour lequel $p \in \pi_p \subset e_{\nu_1\lambda_1} e_{\nu_2\lambda_2} e_{\nu_3\lambda_3}$. On dit alors pour $\nu_1 < \nu_2 < \nu_3$, que p jouit de la *propriété*-(ν_1, ν_2, ν_3). Supposons que $\nu', \nu'' < \Omega$ étant donnés, pour tout $\mu < \Omega$ l'alternative suivante soit vraie : ou bien pour tout triplet $\varkappa', \varkappa'', \varkappa$, le point $p \in e_{\nu'\varkappa'} e_{\nu''\varkappa''} e_{\mu\varkappa}$ ou bien p jouit de la propriété-(ν', ν'', μ). On dit alors que p est *régulier*. Si pour ν' et ν'' donnés, il existe un plus petit μ_1, tel que $p \in e_{\nu'\varkappa'} e_{\nu''\varkappa''} e_{\mu_1\varkappa}$, mais que p ne jouisse pas de la propriété-(ν', ν'', μ_1), on dit que p est (ν', ν'', μ_1)-*irrégulier*.

B. Les points λ-irréguliers pour $\lambda \leqq \mu$, constituent un ensemble D_μ de puissance $\leqq \aleph_1$.

A partir de la proposition évidente B on déduit, comme dans I de [2], que tout point $p \in P$ finit par être irrégulier à partir d'un $\mu = \mu(p) < \Omega$.

Il convient toutefois dans la proposition I de [2] de modifier comme suit la condition $\varkappa$: soit E la famille de tous les $e_{\nu n}$. Si $e_{\nu_i \varkappa_i} \in E$ ($i = 1$ ou 2) et $\mathcal{J}$ un intervalle tel que $e_{\nu_1\varkappa_1} e_{\nu_2\varkappa_2} \mathcal{J}$ soit non dénombrable, il existe un φ_μ tel que $e_{\nu_1\varkappa_1} e_{\nu_2\varkappa_2} \mathcal{J} - e_{\nu_1\varkappa_1} e_{\nu_2\varkappa_2} \mathcal{J} \varphi_\mu \neq \emptyset$.

La condition $\varkappa'$ de la proposition II de [2] est ce que devient la condition $\varkappa$ quand on y remplace E par $E^1 = \{ e^1_{\nu\varkappa} \}$. La définition 1 de [2] sera remplacée par la présente définition 1 aux $e_{\nu\varkappa}$ étant substitués des $e_{\nu n'}$. Or, remarquons qu'en vertu du corollaire 1 de [2] les F_ν peuvent ne pas être disjoints. Dès lors, en vertu du théorème de M. Kondô et de la proposition III de [2], le lemme 1 peut être généralisé comme suit :

I. *L'hypothèse* H *du continu est équivalente à la proposition* π' *suivante : Soit* M *un ensemble linéaire jouissant de la propriété de Baire au sens restreint* [3] *et qui n'est pas réunion d'un* F_σ *et d'un ensemble toujours de première catégorie* [4]. M *est réunion de* $\aleph_1$ *ensembles fermés et non denses sur* M.

Si dans la proposition π_1 on change $\aleph_1$ en $\aleph_\alpha$ en sorte que $\aleph_1 \leqq \aleph_\alpha \leqq 2^{\aleph_0}$ les démonstrations sont analogues. On a dès lors :

I. Soit M *un ensemble linéaire jouissant de la propriété de Baire au sens restreint.*

M *ou bien est réunion d'un* F_σ *et d'un ensemble toujours de première catégorie ou bien est réunion de non moins que* $2^{\aleph_0}$ *ensembles fermés* M_ν *non denses sur* M.

En vertu de la proposition I de (²), on a :

II. *Tout ensemble parfait est réunion de* $\aleph_1$ *ensembles-*G_δ *deux à deux disjoints.*

De la manière dont a été décomposé M dans III de (²) suit :

III. *Soit* M *un ensemble linéaire jouissant de la propriété de Baire au sens restreint et qui n'est pas un ensemble toujours de première catégorie. Soit* $M' \subset M$ *un* G_δ *de* 2ième *catégorie relativement* (⁵) *à* M. *Il existe un ensemble* $M'' \subset M$ *qui est également un* G_δ *de* 2ième *catégorie relativement à* M *et qui de plus est ou bien réunion au plus dénombrable de* G_δ *canoniques ou bien un* $F_{\sigma\delta}$ *canonique.*

Lemme 3. — $u_{n\mu}$ *désignant un nombre rationnel positif, il existe* Ω *familles* $\Psi_\mu = \{u_{n\mu}\}_n$ *(n entier naturel) telles que si* $\Psi = \{u_n\}_n$ *est une famille arbitraire de nombres positifs* u_n, *il existe un* μ *pour lequel* $u_n > u_{n\mu}$ *indépendamment de* n.

Nous posons d'abord $u_{nk} = n^{-k} = f_k(n, k)$ (k entier naturel). Plus généralement supposons déterminé pour tout $\nu < \mu < \Omega$ une fonction $f_\nu(n, \nu) = u_{n\nu}$. Si μ est de première espèce on pose $f_\mu(n, \nu) = f_{\mu-1}(n, \mu) = u_{n\mu}$. Sinon on a $\mu = \lim \mu_n (\mu_n < \mu)$ et on pose $f_\mu(n, \mu) = f_{\mu_n}(n, \mu_n) = u_{n\mu}$. En exigeant de plus que $u_{1\mu}$ tende vers zéro pour une infinité non dénombrable de μ on satisfait au lemme 3.

Lemme 4. — *Tout ensemble linéaire parfait* P *est réunion de* $\aleph_1$ *ensembles parfaits deux à deux disjoints et non denses sur* P *et d'un ensemble jouissant de la propriété* C (⁶).

Choisissons sur P une famille dénombrable de points p_n denses partout sur P. A tout p_n et à tout $\mu < \Omega$ faisons correspondre un intervalle $v_{n\mu}$ de diamètre inférieur à celui de $u_{n\mu}$ (les $u_{n\mu}$ étant définis comme au lemme 3) et un ensemble Q_μ réunion au plus dénombrable d'ensembles parfaits comme suit : $Q_1 = P - P\sum v_{n1}$ est parfait. Pour tout $\mu < \Omega$ on pose $Q_\mu = P - P\sum_n v_{n\mu} + \sum_{\nu<\mu} Q_\nu$ où $P - P\sum_n v_{n\mu}$ est parfait et disjoint de $\sum_{\nu<\mu} Q_\nu$. De la sorte Q_μ est pour tout μ réunion au plus dénombrable d'ensembles parfaits deux à deux disjoints et $P - \sum_\mu Q_\mu = \prod_\mu \sum_n v_{n\mu}$ est un ensemble jouissant de la propriété C en vertu du lemme 3.

Lemme 5. — *Tout ensemble linéaire* $F_{\sigma\delta}$ *non dénombrable est réunion de* $\aleph_1$ *ensembles fermés deux à deux disjoints et d'un ensemble jouissant de la propriété* C.

Il existe en effet un G_δ effectif qui substitué à P dans le lemme 4, laisse inchangée sa conclusion. Dès lors le lemme 5 suit du théorème de M. Kondo et du fait qu'une transformation continue laisse invariante la propriété C (⁷).

IV. *Soit* M *un ensemble linéaire non dénombrable jouissant de la propriété de Baire au sens restreint.* M *est réunion de* $\aleph_1$ *ensembles fermés non vides deux à deux disjoints et d'un ensemble jouissant de la propriété* C.

Posons en effet $M = \sum M_\nu + \mathcal{E}$ où $\mathcal{E}$ est un ensemble toujours de première catégorie alors que les M_ν sont $\aleph_1$ ensembles $F_{\sigma\delta}$ obéissant à la proposition III de (²). Si M est ensemble toujours de première catégorie, IV suit de la proposition IV de (²). En cas contraire on peut supposer $\mathcal{E} = \emptyset$ et de plus que pour tout μ, $M - \sum_{\nu<\mu} M_\nu$ puisse être recouvert par $\sum v_{n\mu}$ où les $v_{n\mu}$ sont des intervalles tels que le diamètre d'un $v_{n\mu}$ soit inférieur à celui d'un $u_{n\mu}$ (les $u_{n\mu}$ étant définis comme au lemme 3).

(*) Séance du 28 janvier 1957.
(¹) *J. Fac. Sc. Hokkaido Imp. Univ.* 1re série, 8, 1940, p. 182.
(²) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 31.
(³) *Propriété définie* in C. Kuratowski, *Topologie*, 1, p. 60.
(⁴) *Ensemble défini* in C. Kuratowski, *loc. cit.*, p. 423.
(⁵) *Ensembles relativement boréliens* définis in C. Kuratowski, *loc. cit.*, p. 28.
(⁶) *Propriété définie* in W. Sierpinski, *Hypothèse du continu*, p. 37.
(⁷) *Cf.* W. Sierpinski, *loc. cit.*, p. 38.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les transformations linéaires des espaces vectoriels qui satisfont à une condition de Fredholm.* Note (*) de M. **Maurice Audin**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit E un espace vectoriel sur le corps des nombres réels ou complexes. On étudie les transformations linéaires de E dans E qui offrent des conditions de résolubilité de Fredholm. Les résultats permettront des extensions aux espaces vectoriels topologiques de théorèmes de Nikol'skii et Goh'berg pour l'espace de Banach.

1. Considérons un espace vectoriel E sur le corps R des nombres réels ou C des nombres complexes, et étudions la structure $\mathcal{S}_G$ définie sur E par la donnée d'un sous-espace vectoriel G du dual algébrique E^*.

Un G-*hyperplan* sera défini par une équation $\langle x, y\rangle = 0$, $y \in G$. Désignons par $\mathcal{L}(G)$ la famille des transformations L de rang *fini* qui ont la forme

$$Lx = \sum_{i=1}^{n} \langle x, y_i\rangle x_i, \quad \text{où} \quad x_i \in E, \qquad y_i \in G.$$

Soit E_0 l'intersection de tous les G-hyperplans; si $E_0 = (0)$, E et G sont en dualité; dans tous les cas, E/E_0 et G le sont.

2. Si $\mathcal{T}$ est une topologie compatible avec la structure vectorielle de E, son dual topologique $E'_{\mathcal{T}}$ définit une structure $\mathcal{S}_{E'_{\mathcal{T}}}$; notons-la $\mathcal{S}_{\mathcal{T}}$. Disons que $\mathcal{T}$ *est compatible avec* $\mathcal{S}_G$ si $\mathcal{S}_G$ et $\mathcal{S}_{\mathcal{T}}$ sont identiques.

Il existe toujours des topologies compatibles avec une $\mathcal{S}_G$ donnée. La moins

fine d'entre elles, $\sigma(G)$, est localement convexe [elle coïncide avec la topologie $\sigma(E, G)$ de N. Bourbaki [1] dans le cas où $E_0 = (0)$].

Dans toute topologie compatible avec $\mathfrak{S}_G$, les G-hyperplans sont les hyperplans fermés, et $\mathcal{L}(G)$ est de la famille des transformations de rang fini continues.

3. Considérons la famille $\mathcal{J}(G)$ des intersections de G-hyperplans. Chacune d'elles contient E_0.

On démontre les résultats suivants [évidents si $E_0 = (0)$] :

1° Tout sous-espace de E qui contient E_0 et a un supplémentaire topologique dans une topologie compatible avec $\mathfrak{S}_G$ appartient à $\mathcal{J}(G)$. Si N est un sous-espace de codimension finie, pour que $N \in \mathcal{J}(G)$ il faut et il suffit que N soit fermé dans une telle topologie.

2° Soit M un sous-espace de E de dimension finie; on a : $M + E_0 \in \mathcal{J}(G)$. Pour que M ait un supplémentaire topologique dans une topologie compatible avec $\mathfrak{S}_G$, il faut et il suffit que M soit indépendant de E_0 : $M \cap E_0 = (0)$.

Pour qu'il en soit ainsi de tout M, il faut et suffit que $E_0 = (0)$.

4. Soient $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ la famille de toutes les transformations linéaires de E dans E et de G dans G respectivement.

Si $T \in \mathcal{A}$, $T' \in \mathcal{B}$, T' sera dite G-*transposée* de T lorsque $\langle Tx, y \rangle = \langle x, T'y \rangle$, pour $x \in E$ et $y \in G$. *Les* G-*transposables sont les* $\sigma(G)$-*continues ;* les $\mathfrak{T}$-continues, où $\mathfrak{T}$ est compatible avec $\mathfrak{S}_G$, sont G-transposables.

Soit $T \in \mathcal{A}$, $U \in \mathcal{B}$, on dira que le couple (T, U) est *normal* lorsque l'équation $Tx = b$ a une solution au moins dans E si et seulement si b vérifie la condition suivante : $\langle b, y \rangle = 0$ chaque fois que $Uy = 0$ (*condition de Fredholm*); on dira que (T, U) est *binormal* si en outre la même condition est vérifiée en échangeant les rôles de T et U.

Enfin, une transformation $T \in \mathcal{A}$ sera dite G-*normale* (resp. G-*binormale*) si le couple (T, T') est normal (resp. binormal).

5. Les G-normales sont les G-transposables qui donnent de E une image appartenant à $\mathcal{J}(G)$.

Désignons par $\mu(T)$ la dimension du noyau $\overset{-1}{T}(0)$ de T, et par $\mu^*(T)$ la codimension de l'image T(E). Si T est G-transposable et si $\mu(T')$ ou $\mu^*(T)$ est fini, pour que T soit normale il faut et il suffit que $\mu(T') = \mu^*(T)$.

Les G-binormales sont les G-normales qui donnent de tout G-hyperplan une image appartenant à $\mathcal{J}(G)$.

Soit $\mathcal{J}'(G)$ la famille des intersections finies de G-hyperplans. Si T est binormale, elle applique $\mathcal{J}'(G)$ dans $\mathcal{J}(G)$. Si en outre $\mu(T') < \infty$, elle applique $\mathcal{J}'(G)$ dans $\mathcal{J}'(G)$, tandis que si $\mu(T) < \infty$, elle applique $\mathcal{J}(G)$ dans $\mathcal{J}(G)$.

Nommons *indice de* T la différence $\mu(T) - \mu^*(T)$ [déterminée sauf si $\mu(T) = \mu^*(T) = \infty$].

Supposons T binormale ainsi que U; alors $T+L$ où $L \in \mathcal{L}(G)$ est binormale et a même indice (déterminé ou non) que T; si $\mu^{\star}(U)$ ou $\mu(T)$ est fini, UT est binormale et a pour indice la somme des indices de U et T (indéterminé si l'un des deux l'est).

6. Supposons E muni d'une topologie $\mathcal{C}$ compatible avec sa structure vectorielle, et rapportons les définitions précédentes à la structure $\mathcal{S}_{\mathcal{C}}$. Si T est un $\mathcal{C}$-homomorphisme de E sur T(E), dans les deux cas suivants T est binormale :

1° E est localement convexe séparé et T(E) est fermé dans E.

2° E est quelconque, mais T(E) possède un supplémentaire topologique dans E.

Si E est un espace de Fréchet, pour que T soit binormale, il faut et il suffit que T(E) soit fermé dans E.

7. Étant donné un espace vectoriel E, et une transformation linéaire T de E dans E, nous considérons les suites finies ou non $\{e_i\}$ telles que $Te_1=0$ et $Te_i=e_{i-1}$ si $i>1$; nous appelons T-*chaînes* celles qui ont la plus grande longueur possible pour une origine e_1 fixée.

Soit G un sous-espace du dual $E^{\star}$. Si T est G-binormale d'indice fini, il existe deux bases B et B' de $\overset{-1}{T}(0)$ et $\overset{-1}{T'}(0)$ ayant la propriété suivante : si l'on prend une T-chaîne ou une T'-chaîne ayant pour origine chacun des vecteurs de B ou B', les nombres des chaînons de même ordre dans les T-chaînes ou T'-chaînes finies obtenues sont égaux.

8. Des applications de ces résultats feront l'objet d'une prochaine publication; elles constituent une extension des théories de S. N. Nikol'skii [2] et Goh'berg [3] dans l'espace de Banach.

(*) Séance du 7 janvier 1957.
(1) *Espaces vectoriels topologiques*, chap. 3, Hermann, Paris, 1955.
(2) *Izvestiya Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Mat., 7, 1943, p. 147-166.
(3) *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 76, 1951, p. 477-480.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les coefficients de Taylor de certaines classes de fonctions*. Note de M. **Nicolas K. Artémiadis**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans ce qui suit, on désigne par $\mathcal{C}$ l'ensemble des fonctions

$$F(z)=z+\sum_{n=2}^{\infty}a_n z^n$$

de la variable complexe $z=re^{i\alpha}$, typiquement réelles dans le cercle $|z|<1$ [1] et l'on pose $s_n=1+\sum_{\nu=1}^{n}a_\nu$, $S_n=\sum_{\nu=1}^{n}s_\nu$, $\sigma_n=S/n$.

Définition 1. — La fonction $F(z)=1+\sum_{n=1}^{\infty} a_n z^n$ de la variable complexe $z=re^{i\alpha}$, appartient à la classe $\mathfrak{M}$, si quel que soit α, et à partir d'une certaine valeur de r, soit $0 < r_0 < r < 1$,

1° $F(z)$ est régulière dans $|z|<1$;

2° $R_e F(z) \geq \mathfrak{J} F(z) . \operatorname{tg}(\alpha/2)$.

Définition 2. — La fonction $F(z)=z+\sum_{n=2}^{\infty} a_n z^n$ de la variable complexe $z=re^{i\alpha}$ appartient à la classe $\mathfrak{N}$ si, quel que soit α et à partir d'une certaine valeur de r, soit $0 < r_0 < r < 1$,

1° $F(z)$ est régulière dans $|z|<1$;

2° $R_e F(z)+[(1+r)/(1-r)]\mathfrak{J} F(z) \operatorname{tg}\alpha/2 \geq 0$.

THÉORÈME 1. — *Si* $F(z) \in \mathfrak{M}$, *on a* $|a_n+a_{n+1}| \leq 2$ *et* $|a_n| \leq 2n+1$ $(n=0, 1, 2, \ldots)$.

Démonstration. — Considérons les fonctions $f(x)$ et $\mu(x)$ définies comme il suit :

$$f(x)=\begin{cases} a_n r^n & \text{pour } n \leq x < n+1, \\ 0 & \text{»} \quad x<0; \end{cases}$$

$$\mu(x)=\begin{cases} \frac{1}{2} & \text{pour } |x| \leq 1, \\ 0 & \text{ailleurs.} \end{cases}$$

Posons $h=f \star \mu$. En appliquant un de nos théorèmes [2] à la fonction $h(x)$ on trouve $|a_n+a_{n+1}| \leq 2$ d'où, par récurrence $|a_n| \leq 2n+1$. L'égalité $|a_n+a_{n+1}|=2$ a lieu pour $F(z)=1/(1-z)$.

THÉORÈME 2. — *Si* $F(z) \in \mathfrak{M}$ *et* $F_{r=1-0}(r) \sim c/(1-r)$, *on a*

$$1+a_1+\ldots+a_{n-1}+(a_n/2) \sim cn$$

Démonstration. — Posons $a_n=\lambda_n+i\mu_n$, et considérons les séries : $\sum_{n=0}^{\infty}(2-\lambda_n-\lambda_{n-1})r^n$, $\sum_{n=0}^{\infty}(2-\mu_n-\mu_{n-1})r^n$ dont les coefficients sont non négatifs. En appliquant un théorème de Hardy-Littlewood, on a la conclusion désirée.

THÉORÈME 3. — *Si* $F(z) \in \mathfrak{N}$, *alors* $|a_{n+2}-a_n| \leq 2$ *et* $|a_n| \leq n$.

Démonstration. — La fonction $F_1(z)=\sum_{n=0}^{\infty}(a_{n+1}-a_n)z^n$ appartient à $\mathfrak{M}$, donc $|a_{n+2}-a_n| \leq 2$ d'où par récurrence $|a_n| \leq n$. Dans le cas où $F(z)=z/(1-z)^2$ on a $a_n=n$.

2. THÉORÈME 4. — Si $F(z) \in \mathfrak{T}$ et $F_{r=1-0}(r) \sim 1/(1-r)$ on a : *a*. $\sum_{\nu=1}^{n}(\sigma_\nu/\nu) \sim (n/2)$; *b*. $\sum_{\nu=1}^{n}(s_\nu/\nu) \sim n$.

Démonstration. — On sait que ([1]) $S_n \geq 0$. D'autre part, on trouve

$$\sum_{n=1}^{\infty} S_n r^{n-1} \sim 1/(1-r)^2 \qquad \text{d'où} \qquad \sum_{n=1}^{\infty} (\sigma_n/n)\, r^n \sim 1/2\,(1-r).$$

En appliquant un théorème de Hardy-Littlewood, on arrive à la conclusion *a*. On a

$$|a_{n+2} - a_n| \leq 2 \qquad \text{et} \qquad \sum_{n=0}^{\infty} (2 + a_n - a_{n+2})\, r^n \sim 2/(1-r)$$

d'où résulte $\lim_{n\to\infty} [(a_{n-1}/(n-1)) + (a_n/n)] = 0$ et ensuite,

(1) $$\sum_{\nu=1}^{n} (a_\nu/\nu) = o(n).$$

Mais $s_n - (a_n/2) \geq 0$ et l'on a

$$\sum_{n=0}^{\infty} [s_n - (a_n/2)]\, r^n \sim 1/(1-r)^2 \qquad \text{ou} \qquad \sum_{n=1}^{\infty} [s_n - (a_n/2)]\, r^n/n \sim 1/(1-r)$$

d'où

$$\left\{ \sum_{\nu=1}^{n} (s_\nu/\nu) - (1/2) \sum_{\nu=1}^{n} (a_n/\nu) \right\} \sim n,$$

d'où, d'après (1), résulte le théorème.

THÉORÈME 5. — *Hypothèses :* $F(z) \in \mathcal{C}$; $\lim_{r\to 1-0} F(r) = s < \infty$; $R_e F(z) \leq s$.

Conclusion. — La série $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$ est sommable par le procédé de Cesaro :

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n = s\,(c,\ 1).$$

Démonstration. — On démontre que $s_n = O(1)$ d'où, en utilisant un théorème connu ([3]), on arrive à la conclusion désirée.

([1]) W. ROGOSINSKI, *Math. Z.*, Bd 35, 1932, p. 23-121.

([2]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 544, th. 2.

([3]) HARDY, *Divergent series*, p. 154, th. 92.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Résultats sur les fonctions absolument monotones et applications à l'arithmétique des fonctions de type positif.* Note de M. **DANIEL DUGUÉ**, présentée par M. Georges Darmois.

Cette Note donne des théorèmes d'analyticité dans la décomposition en produit de fonctions de type positif, une généralisation des résultats de Lévy-Cramer et Raikoff et pose deux problèmes soulevés par ces questions.

La démonstration des théorèmes énoncés dans cette Note paraîtra prochainement dans le *Journal de l'École Polytechnique* dans un article dont le titre sera : *Sur le théorème de Lévy-Cramer*. Ils montrent qu'il y aurait sans doute intérêt à étudier la structure algébrique des ensembles de fonctions φ^α, φ étant de type positif et α positif.

Théorème I. — *Si* $f_1^{\alpha_1} f_2^{\alpha_2} \ldots f_n^{\alpha_n} = g$ *avec* $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ *positifs*, $f_1 f_2, \ldots, f_n$, *indéfiniment dérivables en* o *et à dérivées positives* (ce que S. Bernstein appelle *absolument monotones*) *les séries de Taylor en* o *des fonctions* $f_1, f_2, \ldots, f_n$, *convergent au moins dans le cercle de convergence de la série de Taylor de* g *en* o

Ce théorème a pour corollaire :

Si $g = e^x$, *les séries de Taylor en* o *de* $f_1, f_2, \ldots, f_n$ *doivent représenter les fonctions* $e^{\lambda_i x + \mu_i}$ $(\lambda_i > 0)$.

Ce théorème permet d'établir :

Théorème II. — *Si l'on a* $\varphi = \varphi_1^{\alpha_1} \varphi_2^{\alpha_2} \ldots \varphi_n^{\alpha_n}$ *avec* $\varphi, \varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ *de type positif*, $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ *positifs et* φ *analytique* dans une bande à l'intérieur de laquelle est l'axe réel, $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ *sont analytiques au moins dans la même bande*.

La condition que l'axe réel soit intérieur à la bande d'analyticité de φ ne me paraît pas indispensable. Dans le cas où $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ sont rationnels on établit facilement par des méthodes d'arithmétique des lois de probabilité que le théorème II est vrai même si l'axe réel est *frontière* de la bande d'analyticité. Il paraît vraisemblable qu'il en est de même dans le cas général. Mais la démonstration que j'ai obtenue en utilisant le théorème I implique cette condition. Ce sera le *problème* I : chercher à s'affranchir de cette condition. Le résultat précédent et des méthodes utilisées dans mon article *Analyticité et convexité des fonctions caractéristiques* (1) permettent d'obtenir :

Théorème III. — *Si* $\varphi_1, \ldots, \varphi_n$ *sont caractéristiques*, $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$ *positifs avec* $e^{-z^2} = \varphi_1^{\alpha_1} \ldots \varphi_n^{\alpha_n}$, $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ *sont de la forme* $e^{-\lambda_i z^2 + i\mu_i z}$ (*avec* $\lambda_i \geq 0$, μ_i *réel*). Ce résultat qui généralise le théorème de Lévy-Cramer a été obtenu par M. Linnick au moyen de méthodes n'utilisant pas les théorèmes I et II.

Le théorème II et la croissance des fonctions caractéristiques donne :

Théorème IV. — *Si le support de la probabilité de la variable dont* φ *est fonction caractéristique est l'ensemble des entiers positifs ou nul et si* $\varphi = \varphi_1^{\alpha_1} \varphi_2^{\alpha_2} \ldots \varphi_n^{\alpha_n}$ ($\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ *caractéristiques*; $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ *positifs*) *le support de la variable dont* φ_i *est caractéristique est contenu dans l'ensemble des entiers positifs ou nul ayant subi la translation* h_i *avec* $\sum \alpha_i h_i = 0$, si la fonction caractéristique φ contient l'axe réel à l'intérieur de sa bande d'analyticité. Cette dernière condition impliquée par le théorème II semble pouvoir être levée. Il serait intéressant (*problème* II) de voir si avec la loi de composition indiquée, comme dans le cas où $\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_n = 1$, le support de la variable dont φ est caractéristique est l'adhérence de la somme vectorielle du support de chacun des variables.

Le théorème IV joint au théorème I donne :

THÉORÈME V. — *Si* $e^{\lambda(e^{iz}-1)} = \varphi_1^{\alpha_1} \ldots \varphi_n^{\alpha_n}$, φ_1, φ_2, ..., φ_n *caractéristiques* (α_1, ..., α_n *positifs*), $\varphi_i = e^{\lambda_i(e^{iz}-1)+i\mu_i z}$ ($\lambda_i \geq 0$, μ_i *réel*).

Ce résultat généralise celui de Raikoff. Tous ces théorèmes sont d'une démonstration aisée si $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ sont rationnels. Ils sont plus compliqués dans le cas général.

(1) *Ann. Inst. H. Poincaré*, 12, 1951, p. 45.

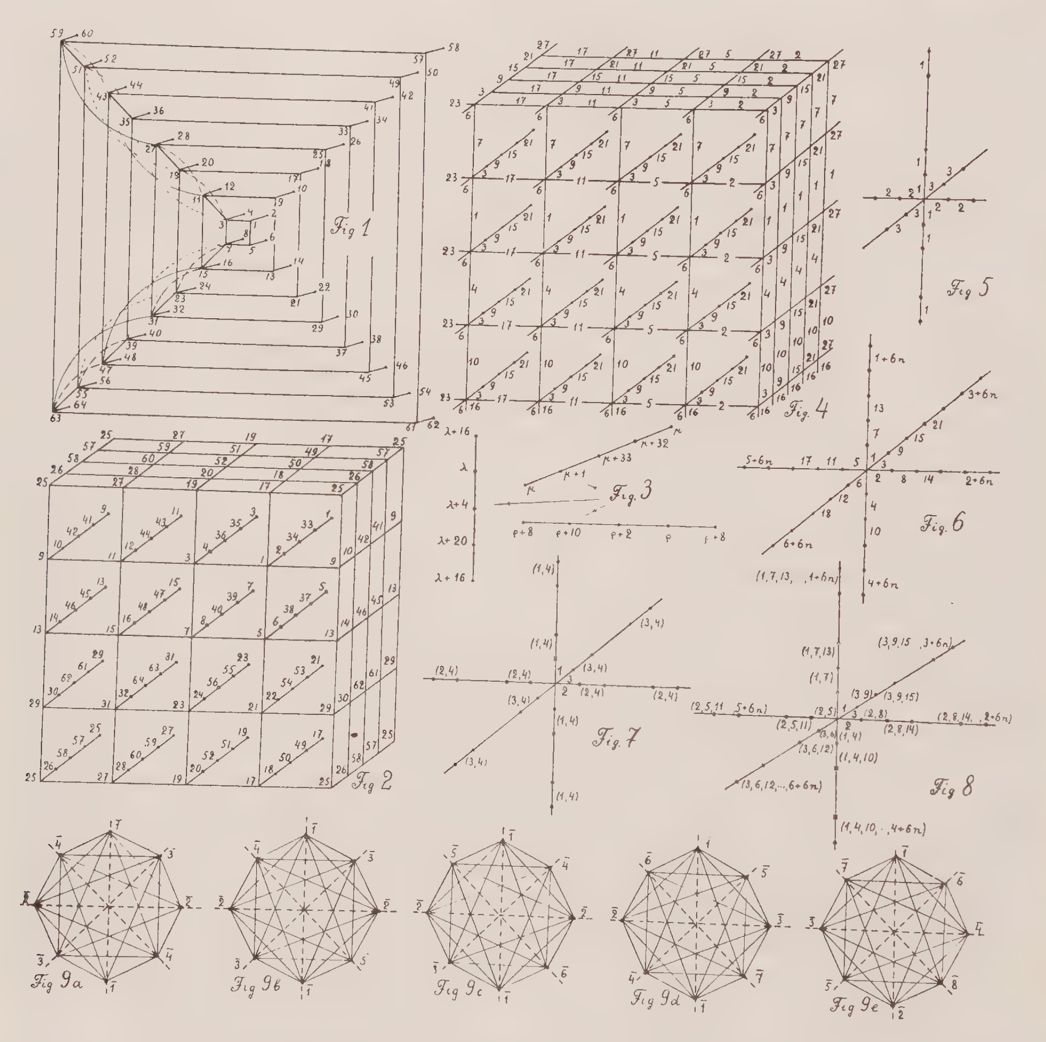
GÉOMÉTRIE. — *Polytopes réguliers des séries du cube* (PC) *et du décahexaèdre* (PD). *Exemples de polytopes : a. contenant un espace « euclidien » fermé et b. correspondant à un espace à courbure constante non fermé.* Note de M. **MATTHIAS MATSCHINSKI**, présentée par M. Georges Darmois.

La construction combinatoire des polytopes des séries du cube (PC) et du décahexaèdre (PD) pour n'importe quel n, indice du polytope dans sa série. La construction géométrique des PC (pour $n < 7$), des PD (pour $n < 4$) et des cinq décahexastères. La coïncidence entre les formules d'Euler généralisées pour les polytopes classiques [(4, 4, 3, 2, 1)-formes] et pour le polytope (PD) [(4, 6, 3, 2, 1)-forme)].

1° Reprenons les notations d'une Note précédente (1). Les polytopes « classiques » (2) sont (4, 4, 3, 2, 1)-formes, (5, 5, 4, 3, 2, 1)-formes, etc. En analogie avec nos recherches dans (1) et (3) sur les polyèdres (3, M_3, 2, 1), où $M_3 > 3$, nous nous occupons ici des (4, M_4, 3, 2, 1)-formes, où $M_4 > 4$. Commençons par la construction d'un polytope (64-cube) qui joue par rapport au décahexaèdre le même rôle qu'un 8-cell de Stringham (2) (« octostère ») joue par rapport au cube. Pour ce polytope $M_4 = 6$. La représentation d'une forme à 6 dimensions sur un plan étant une perspective du quatrième degré (perspective à 2 dimensions de la perspective à 3 dimensions de la perspective à 4 dimensions de la perspective à 5 dimensions de la forme donnée) et étant assez difficile, nous déterminons le polytope en question par une représentation combinatoire [Note infrapaginale (3) dans (3)]. Indiquons les sommets d'un cube par les nombres 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 (*voir* au milieu de la figure 1), ceux d'un octostère par 1-16 (*fig.* 1); analogiquement pour les polytopes suivants de PC par 1 — 32 (dans 5 dimensions) et par 1 — 64 (dans 6 dimensions).

L'arête liant les sommets ρ et λ sera indiquée par (ρ, λ), la face (carré) par un groupe de quatre nombres, le cube élémentaire par un groupe de huit nombres. Toutes les liaisons imaginables entre les indices des sommets existent seulement pour les polytopes de la série du triangle-tétraèdre. Les polytopes des autres séries sont caractérisés par les tableaux des liaisons qui existent et qui les déterminent univoquement. Pour les PC, les tableaux des liaisons décrivant les arêtes, les faces et les cubes élémentaires sont déterminés consécutivement par (k, $2^\mu + k$), tableau des arêtes, par (k, $2^\mu + k$, $2^\lambda + k$,

$2^\mu + 2^\lambda + k)$, des faces et par $(k, 2^\mu + k, 2^\lambda + k, 2^\mu + 2^\lambda + k, 2^\rho + k, 2^\rho + 2^\mu + k, 2^\rho + 2^\lambda + k, 2^\rho + 2^\mu + 2^\lambda + k)$, des cubes. Le premier tableau a n lignes $(\mu = 0, 1, 2, \ldots, n-1)$ et 2^{n-1} colonnes, le deuxième : C_n^2 lignes $(\mu = 0, 1, 2, \ldots, \lambda - 1; \lambda = 1, 2, 3, \ldots, n-1)$ et 2^{n-2} colonnes, le troisième C_n^3 lignes $(\mu = 0, 1, 2, \ldots, \lambda - 1; \lambda = 1, 2, 3, \ldots, \rho - 1; \rho = 2, 3, 4, \ldots, n-1)$ et 2^{n-3} colonnes.



Dans tous ces tableaux pour la première colonne : $k = 1$; dans les colonnes suivantes les k sont différents. Dans un terme donné d'une ligne, k est le plus petit nombre absent dans tous les termes précédents. Soient : $N_{1,n}$, nombre des sommets; $N_{2,n}$, des arrêtes et $N_{m,n}$, des éléments de l'ordre m, enfin $N'_{m,n}$, les mêmes nombres pour PD. Comparons les formules de PD : $N'_{1,n} = 4^n = 2^{2n}$, $N'_{2,n} = n4^n = 2n\,2^{2n-1}$, $N'_{3,n} = C_n^2 4^n, \ldots, N'_{m,n} = C_n^m 4^n, \ldots, N'_{n-1,n} = C_n^{n-1} 4^n = 4^n n$, avec les formules classiques de PC : $N_{1,n} = 2^n$, $N_{2,n} = C_n^1 2^{n-1}$, $N_{3,n} = C_n^2 2^{n-2}, \ldots$; $N_{m,n} = C_n^m 2^{n-m}, \ldots, N_{n-1,n} = C_n^{n-1} 2 = 2n$. On voit que : $N'_{1,n} = N_{1,2n}$

et $N'_{2,n} = N_{2,2n}$; on peut toujours appliquer un décahexaèdre sur un octostère, un 64-cube sur un (6, 6, 5, 4, 3, 2, 1) etc., les sommets et les arêtes coïncidant pour tous ces couples. Formant la différence entre les sommes de toutes les grandeurs à indice m pair (Σ''_m) et à m impair (Σ'_m), on obtient $\Sigma'_m N_{m,n} - \Sigma''_m N_{m,n} = 0$ (pour n pair) et $= 2$ (pour n impair), formule d'Euler-Schläfli et $\Sigma'_m N'_{m,n} - \Sigma''_m N'_{m,n} = 0$, extension [annoncée par nous dans ([3]) pour un cas spécial] aux polytopes réguliers de celle de L'Huilier. Le tableau déterminant le 64-cube à partir des cubes élémentaires est issu aussi du terme susmentionné. Ce tableau a huit colonnes, les mêmes que plus haut, mais n'a que huit lignes correspondant à ($\mu = 0$, $\lambda = 1$, $\rho = 2$), ($\mu = 0$, $\lambda = 1$, $\rho = 4$), ($\mu = 0$, $\lambda = 2$, $\rho = 3$), ($\mu = 0$, $\lambda = 3$, $\rho = 4$), ($\mu = 1$, $\lambda = 2$, $\rho = 5$), ($\mu = 1$, $\lambda = 4$, $\rho = 5$), ($\mu = 2$, $\lambda = 3$, $\rho = 5$), ($\mu = 3$, $\lambda = 4$, $\rho = 5$). Le 64-cube est ainsi complètement déterminé (*fig.* 2, « quatrième » perspective; *fig.* 3, règles de répétition des sommets le long des « axes intérieurs »). *C'est le polytope régulier de plus petit n sur lequel on peut appliquer un espace fermé « euclidien »* [à courbure intérieure ([3]) nulle].

2° La propriété des espaces bidimensionnels déjà signalée sur l'exemple de 3-, 4-, 5- et 6-octaèdres [voir *fig.* 4 dans ([3])] existe aussi pour des espaces à trois dimensions. Passant des octaèdres aux 16-cells de Stringham, on construit cinq figures (*voir* la figure 9), les nombres 1, 2, etc. indiquent les axes), qu'on peut nommer : 4-, 5-, 6-, 7-, 8-décahexastères. Les espaces tridimensinonels appliqués — après l'opération de « lissage » ([3]) ou sans cette opération — sur ces décahexastères ne sont pas plongeables dans les mêmes superespaces, bien qu'ayant les mêmes propriétés locales et globales.

Dans le même ordre d'idées, on peut considérer des polytopes infinis (*fig.* 4, 5, 6 et 8). Ici les nombres indiquent à quel axe le segment est parallèle et les groupes de nombres le sous-espace dans lequel ce segment se trouve. Le réseau de la figure 4 correspond, en faisant abstraction des chiffres, au cas général; les schémas des figures 5, 6, 7, 8 représentent ce réseau de façon simplifiée pour des cas plus particuliers, toujours d'espace à trois dimensions. Les chiffres sur la figure 4 appartiennent au cas de la figure 6. La figure 5 est le plus simple espace euclidien sans courbure intérieure, ni extérieure. La figure 6 est un espace euclidien sans courbure intérieure, mais avec une courbure extérieure différente de zéro. Les figures 5 et 6 représentent des espaces infinis, celui de la figure 7 est fini : c'est un espace aux courbures intérieure et extérieure non nulles. Enfin l'espace de la figure 8 a aussi ses deux courbures non nulles, mais il est non fermé et infini. Ainsi tous les cas du 3° de la Note ([3]) existent également pour l'espace à trois dimensions et plus.

3° Cependant le résultat le plus important est le suivant. Dans le cas de l'espace à deux dimensions, les polyèdres classiques et ceux du genre du décahexaèdre correspondent à deux types différents de la formule d'Euler. Pour les classiques la constante de cette formule est égale à 2, pour le décahexaèdre et

ses semblables cette constante est nulle. En effet [*cf.* § 1 de la Note ([3])] pour la figure « aplatie » $\delta = 4\pi$, pour le premier cas et $\delta = 0$ pour le second. Ceci peut faire penser qu'il y a quelque différence essentielle entre les polyèdres classiques et ceux introduits par nous, bien que ces derniers présentent des symétries non moins parfaites. Mais cette différence n'existe pas dans le cas de trois dimensions. Comme on voit des formules du paragraphe 1, la constante de la formule généralisée d'Euler reste toujours nulle aussi bien dans le cas classique (5-, 8-, 16-, 24-, 120- et 600-cells de Stringham) que pour 64-cube introduit ici (*fig.* 1, 2, 3).

([1]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 482.
([2]) *Enz. Math. Wiss.*, III[1], 2e partie; W. I. STRINGHAM, *J. Math.*, 3, 1880, p. 1.
([3]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1595.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur le calcul des compresseurs axiaux.* Note (*) de MM. **JACQUES VALENSI** et **ANDRÉ PAPON**, présentée par M. Joseph Pérès.

La présente Note décrit une méthode de calcul que la pratique de plusieurs années a révélé à la fois commode et efficace.

La distribution asymptotique de la vitesse à l'amont et à l'aval de chaque roue est d'abord calculée par la théorie linéarisée de l'écoulement tridimensionnel ([1]). On suppose le fluide parfait et l'on assimile les roues à des disques infiniment minces à travers lesquels la composante tangentielle de la vitesse absolue éprouve une discontinuité.

Les sections cylindriques des pales de chaque roue sont ensuite calculées comme des profils de grilles en écoulement plan. Les données dont on dispose pour chaque grille sont les suivantes : les angles absolus (roues fixe), ou relatifs (roues mobiles), de l'air avec la normale au front de grille pour le régime normal de fonctionnement, de part et d'autre de la grille, et le pas réduit de la grille.

Il est facile de voir qu'il existe théoriquement pour chaque transformation conforme que l'on peut adopter pour le calcul de la grille, une infinité de profils correspondant à ces données.

Cependant il y a lieu de choisir parmi les solutions théoriques en nombre infini, celles qui permettront d'obtenir dans la réalité un écoulement aussi proche que possible de l'écoulement théorique.

Pour cela il y a lieu de construire des profils admettant une distribution de vitesse aussi uniforme que possible et avec un coefficient maximum de survitesse peu supérieur à 1. On atténue ainsi les effets de la compressibilité aussi bien que ceux du frottement.

Le moyen le plus direct d'arriver à ce résultat est de se donner une distri-

bution de vitesse convenable sur le cercle dont on déduit le profil [méthode Lighthill ([2]), ([3])]. Malheureusement une telle méthode est d'application difficile sinon impossible, car elle peut conduire à des profils pratiquement inutilisables, leur forme géométrique étant imprévisible.

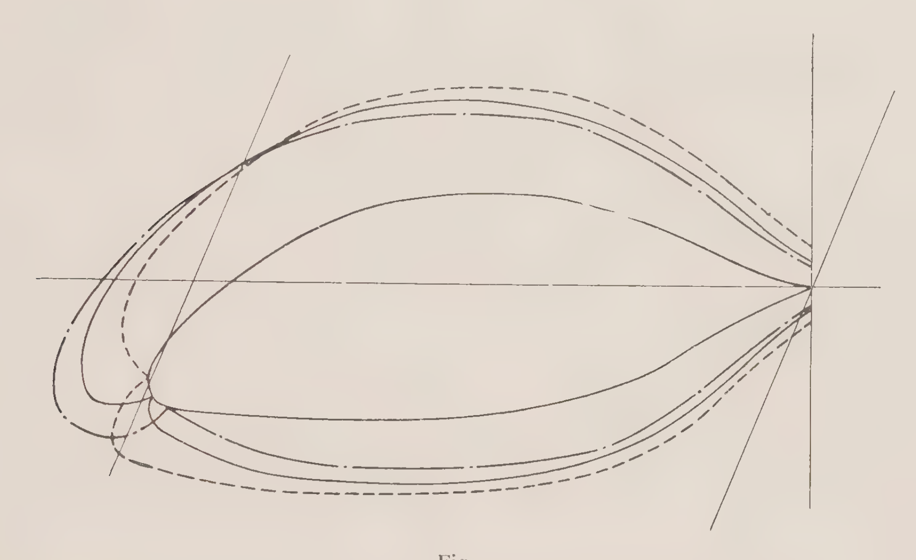


Fig. 1.

Épaisseur relative maximum : 34 %. $\frac{ls}{c} = 1,16$. Calage : 31°30′.

-------	Régime 1 :	$\beta_1 = 42°17'$,	$\beta_2 = 29°30'$;	
———	» 2 :	$\beta_1 = 53°47'$,	$\beta_2 = 30°$	optimum;
	» 3 :	$\beta_1 = 61°18'$,	$\beta_2 = 30°30'$.	

Survitesse maximum au régime optimum : 1,4.

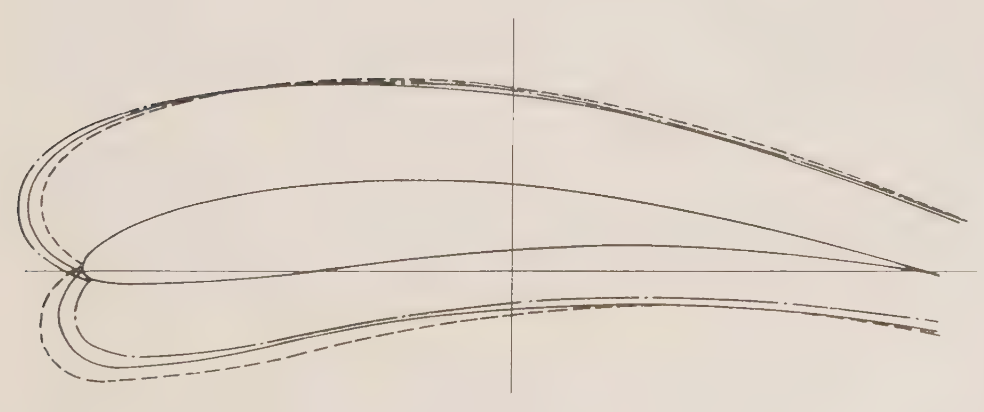


Fig. 2.

Épaisseur relative maximum : 10 %. $\frac{s}{c} = 0,892$. Calage : 38°.

-------	Régime 1 :	$\beta_1 = 47°23'$,	$\beta_2 = 29°55'$;	
———	» 2 :	$\beta_1 = 51°$,	$\beta_2 = 30°$	optimum;
—·—·—	» 3 :	$\beta_1 = 53°59'$,	$\beta_2 = 30°05'$.	

Survitesse maximum au régime optimum : 1,298.

Il est en fait préférable de se donner *a priori* une transformation conforme sous forme finie et de l'appliquer de telle sorte que les conditions suivantes soient satisfaites :

a. l'épaisseur maximum relative du profil sera comprise entre certaines limites;

b. le profil présentera son épaisseur maximum à une distance déterminée du bord d'attaque. L'expérience montre qu'il est bon de prendre pour cette distance le quart de la corde des profils;

c. le point de vitesse nulle à l'avant du profil coïncidera avec le point où le rayon de courbure du profil est minimum (attaque optimum).

Les méthodes telles que celles de A. R. Collar et W. Merchant ([4]) qui dérivent la grille de profils d'une grille d'ovales se prêtent bien à ce genre de calcul.

On montre dans les figures 1 et 2, deux exemples de l'application de ces méthodes :

Figure 1. — Profil « Lighthill » calculé pour les conditions du régime 2 : $\beta_1 = 53°47'$; $\beta_2 = 30°$; $s/c = 1,16$, avec les distributions théoriques de la vitesse : pour ce régime, pour le régime 1 correspondant à une incidence plus faible et pour le régime 3 correspondant à une incidence plus forte.

On voit, d'après les courbes de distribution de la vitesse, que des effets de compressibilité sont à craindre dans le régime 3.

Figure 2. — Profil calculé suivant la méthode Merchant correspondant aux données suivantes à l'attaque optimum : ($\beta_1 = 51°$; $\beta_2 = 30°$; $s/c = 0,892$) et distribution théorique de la vitesse correspondant aux conditions suivantes : attaque optimum, une incidence inférieure à celle de l'attaque optimum (régime 1) et une incidence supérieure à celle de l'attaque optimum (régime 3).

Comme le laisse prévoir l'examen de ces distributions théoriques, l'expérience montre que le fonctionnement du profil est tout à fait satisfaisant aux angles d'incidence supérieurs à l'angle optimum.

L'expérience montre encore que le nombre de Mach critique du profil de la figure 2 est relativement élevé (0,735), compte tenu de la déflexion (21°). Il y a d'ailleurs en ce qui concerne la déflexion à $M = 0,65$ et pour différentes incidences, un excellent accord entre la théorie (fluide incompressible) et l'expérience.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

([1]) R. Siestrunck et J. Fabri, *O. N. E. R. A.*, Publication 45, 1950.

([2]) M. J. Lighthill, *A. Mathematical Method of Cascade Design*, R. and M., n° **2104**, 1945.

([3]) J. Valensi, *Sur le calcul théorique des profils d'ailes admettant une distribution de vitesse donnée à l'avance; application aux grilles d'aubes*. Communication au Congrès International de l'Aéronautique, Paris, mai 1949.

([4]) *Flow of an Ideal Fluid Past a Cascade of Blades* (Part II), R. and M. n° **1893**, 1941.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Une classification des espaces einsteiniens.* Note (*) de M. **Jules Géhéniau**, présentée par M. Louis de Broglie.

La classification locale des espaces einsteiniens basée sur les propriétés invariantes du tenseur de Riemann-Christoffel se ramène à celle des matrices symétriques de traces nulles, dans le groupe orthogonal complexe à trois dimensions. On obtient ainsi sept classes d'espaces auxquelles correspondent des formes caractéristiques du tenseur de Riemann-Christoffel.

1. Par espace einsteinien nous entendons ici un espace riemannien réel à quatre dimensions, localement de Minkowski, dont le tenseur de Ricci est nul. On peut faire en sorte que les quatre vecteurs de base e_p de chaque repère orthonormé aient la longueur 1. Dans ce cas, les composantes de l'un d'eux, soit le quatrième, dans les repères naturels, sont imaginaires pures.

Le tenseur de R. C. d'un espace einsteinien est égal à son tenseur de Weyl. En repères orthonormés ses dix composantes C_{pqrs} déterminent une matrice 6×6; les indices *pq*, *rs*, pris dans l'ordre 23, 31, 12, 14, 24, 34, désignent les lignes et les colonnes. On a (1), $2C = C^+ + C^-$ avec

$$C^{\pm} = \begin{pmatrix} A^{\pm} & \pm A^{\pm} \\ \pm A^{\pm} & A^{\pm} \end{pmatrix}. \tag{1}$$

Les matrices A^+ et A^- sont imaginaires conjuguées, symétriques et de traces nulles. Pour ce qui suit, il suffit de considérer les matrices d'indice (+). Nous simplifierons les notations en n'écrivant plus cet indice.

Par une rotation du repère orthonormé en un point, A subit une transformation du groupe o des rotations de l'espace euclidien complexe à trois dimensions. Les invariants de ces matrices dans le groupe o fournissent la classification locale proposée; plus simplement, en considérant les matrices à un facteur près, le problème est ramené à la classification des couples de coniques $X_\alpha X_\alpha = 0$, $A_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta = 0$, avec $A_{\alpha\alpha} = 0$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$.

2. Les espaces einsteiniens se répartissent ainsi en trois catégories d'après les caractéristiques des diviseurs élémentaires de $A - aI$, où I est la matrice unité : 1° les diviseurs élémentaires sont simples ; 2° les exposants sont 2 et 1 ; 3° l'exposant est 3.

Dans chaque catégorie les espaces se répartissent en classes d'après les racines a_1, a_2, $a_3 = -(a_1 + a_2)$ de l'équation

$$|A - aI| = 0. \tag{2}$$

Il y a sept types de coniques $A_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta = 0$, avec $A_{\alpha\alpha} = 0$. Leurs formes canoniques fixent les formes caractéristiques des tenseurs de R. C. qui leur correspondent.

3. Posons

$$Z_\alpha = e_\beta \times e_\gamma + e_\alpha \times e_4 \qquad (\alpha\beta\gamma = \text{perm. paire de } 123),$$

où $e_p \times e_q$ est le produit vectoriel des deux vecteurs de base e_p et e_q.

Grâce à (1) les composantes de C^+ dans les repères naturels sont données par

$$(3) \qquad C^+ = A_{\alpha\beta} Z_\alpha Z_\beta.$$

Pour obtenir la composante $(klmn)$ de C^+, prendre les composantes (kl) des premiers bivecteurs (Z_α) et les composantes (mn) des seconds bivecteurs (Z_β).

Dans la première catégorie, le tenseur C^+ a donc la forme

$$(4) \qquad a_1 Z_1 . Z_1 + a_2 Z_2 . Z_2 - (a_1 + a_2) Z_3 . Z_3.$$

Il y a deux classes non dégénérées : trois racines distinctes ou deux racines égales, non nulles, et deux classes dégénérées : une ou toute racine nulle. Dans ce dernier cas, le tenseur de R. C. est évidemment nul.

Dans la deuxième catégorie, le tenseur C^+ a la forme

$$(5) \qquad a_1 (Z_1 . Z_1 + Z_2 . Z_2 - 2 Z_3 . Z_3) + (Z_1 + i Z_2) . (Z_1 + i Z_2).$$

D'où deux classes : $a_1 \neq 0$ et $a_1 = 0$.

La troisième classe renferme le seul tenseur C^+

$$(6) \qquad (Z_1 + i Z_2) . Z_3 + Z_3 . (Z_1 + i Z_2).$$

Notons que $Z_1 + i Z_2$ est un bivecteur simple, produit vectoriel des vecteur orthogonaux de longueur nulle $e_2 - i e_1$ et $e_3 + i e_4$.

Les espaces einsteiniens définis par (6) et (5) lorsque $a_1 = 0$, sont des espaces riemanniens à quatre dimensions dont tous les invariants de courbure sont nuls. Des espaces de ce type ont été étudiés récemment par M. R. Debever [2].

4. Cette classification s'étend immédiatement aux espaces à courbure constante de seconde espèce (tenseur réduit de Ricci nul).

(*) Séance du 28 janvier 1957.

[1] J. Géhéniau et R. Debever, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, **42**, 1956, p. 114 à 123; J. Géhéniau, *ibid.*, p. 252 à 255; R. Debever, *ibid.*, p. 313 à 327 et 608 à 621.

[2] *Ibid.*, p. 1033 à 1043.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'indépendance dimensionnelle des constantes c, h, χ, le problème du quantum des longueurs, et ceux de l'univers en expansion.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Compléments à notre précédente Note [1]. — Il y a un postulat implicite et dans la remarque de Haas que nous avons rappelée, et dans l'application que

nous avons faite du principe de Park aux univers en expansion : que la formule du potentiel newtonien global est la même dans un cosmos expansif et dans un cosmos statique. Ce postulat équivaut à poser la condition de Jordan-Haas-Park.

La constante universelle I de la formule de dynamique $\vec{F} = I m \vec{\gamma}$ est un invariant relativiste, du fait que cette formule admet une transcription 4-dimensionnelle bien connue. Là où nous disions « masse », il faut donc dire plus explicitement « masse propre », mais ceci est pratiquement sans importance du fait qu'on est dans une hypothèse quasi-statique.

La relativité générale fournit automatiquement un invariant tensoriel, nombre pur conservatif de valeur 1, défini comme un potentiel gravitationnel fini : le $-\chi T/\mathcal{R}$ de l'équation d'Einstein contractée. Toutefois, poser $\mathcal{R} I = -\chi T$ ne représente pas l'expression d'un principe de Mach, parce que la loi invoquée est purement locale. Mais si χ est supposée variable avec le rayon R de l'espace, alors $\chi(R) \equiv -\overline{\mathcal{R}}/\overline{T}$, et l'on obtient bien l'expression d'un principe de Mach.

Une variation séculaire de χ est permise par la Relativité générale, qui impose simplement la conservation du tenseur $\chi T^{\lambda\mu}$.

Le fait que la valeur du nombre $\chi \rho R^2$ de Jordan-Haas soit voisin de 1 est une conséquence directe de la loi $\chi T = -\mathcal{R}$ et du fait que le rapport $\rho/\rho_0 \equiv c^2 \rho/T$ est un nombre petit.

Remarques préalables. — Étant dimensionnellement indépendantes, les trois constantes c, h, χ permettent la définition d'un système rationnel d'unités de longueur, temps, masse, qui est

$$l_0 = \sqrt{\frac{h\chi}{c}}, \qquad t_0 = \frac{l_0}{c}, \qquad m_0 = \frac{h}{c l_0} = \sqrt{\frac{h}{c\chi}}. \tag{1}$$

Il est généralement admis que la définition d'un quantum l de longueur de l'ordre de 10^{-12} ou 10^{-13} cm serait souhaitable. Or le l_0 ci-dessus défini, valant environ $2 \cdot 10^{-22}$ cm, est trop petit par un facteur d'environ 10^{10}.

Suivant une idée de Dirac ([2]), on peut postuler la nécessité d'adjoindre aux grandeurs c, h, χ un nombre pur $\mathcal{N}$, exprimant le rapport au quantum l cherché de la longueur cosmologique fondamentale L, dont l'expression la plus directement expérimentale est la constante de récession de Hubble. Comme $L \simeq 3 \cdot 10^{27}$ cm, $\mathcal{N} \simeq 10^{40}$, soit sensiblement la quatrième puissance du précédent rapport.

La conséquence logique de l'idée de Dirac ([2]) est donc de poser par définition du quantum de longueur

$$l^5 = \frac{\chi^2 h^2}{c^2} L, \qquad \text{ou} \qquad \chi^2 L = \frac{c^2 l^5}{h^2}; \tag{2}$$

substituant les valeurs

$$c \sim 3 \cdot 10^{10}, \qquad \chi \sim 1{,}86 \cdot 10^{-27}, \qquad h \sim 6{,}5 \cdot 10^{-27}, \qquad L \sim 3 \cdot 10^{27} \text{ C. G. S.}, \tag{3}$$

il vient pour le quantum cherché

$$l \simeq 1,35 \cdot 10^{-12} \text{ cm}. \tag{4}$$

Les autres étalons resteront définis suivant

$$t = \frac{l}{c}, \qquad m = \frac{h}{cl}. \tag{5}$$

Sans dissimuler que le précédent argument est purement *ad hoc*, nous voulons examiner ici quelques-unes de ses conséquences, à titre de simple hypothèse de travail.

Sur une loi de variation séculaire de χ. — Dans le modèle de cosmos en régime permanent de Mac Crea ([3]), la constante L est indépendante du temps cosmique : toutes les grandeurs de la formule (2) peuvent être supposées des constantes absolues.

Il n'en va pas de même avec la plupart des modèles de cosmos expansifs, et notamment celui que nous avons récemment proposé ([1]). Or, si l'une des grandeurs de la formule (2) varie, une autre au moins variera aussi.

Les prochains étalons de longueur et de temps semblent devoir être définis par les longueurs d'onde et périodes d'ondes électromagnétiques d'origine atomique ou moléculaire. En outre, il est indiqué, dans cette perspective, de faire en sorte que les masses du domaine atomique restent des constantes. De la sorte, c et h seront des constantes par définition. On peut penser que l sera, avec c et h, impliquée dans la quantification des masses fondamentales : si rien d'autre n'intervient là, l sera aussi une constante absolue. Restent donc, comme grandeurs variables, L et χ, conformément à la formule postulée (2).

Dans un schéma « matière pure » ([4]), la conservation du tenseur $\chi T^{\mu\nu}$ entraînerait celle du « pouvoir grave » ([2]) $\chi\mathfrak{M}$ d'un corps matériel, hypothèse impliquant la croissance du rapport $\mathfrak{M}/m$, et donc du nombre de particules constitutives du corps. Cette idée semble invraisemblable (sauf peut-être au sein de champs gravifiques très intenses). Nous préférons postuler, conformément à notre idée générale ([1]), que la masse progressivement apparue est rayonnée sous forme d'une onde de gravitation, ou onde de gravitons libres, la puissance émise étant donnée par la formule

$$\frac{\mathfrak{M}'}{\mathfrak{M}} = -\frac{\chi'}{\chi} = \frac{L'}{2L} = \frac{c}{2L}, \tag{6}$$

où les dérivées sont prises par rapport au temps cosmique, et où le dernier rapport est propre à notre théorie. Au sein de champs gravifiques très intenses, il pourrait y avoir émission de gravitons de très haute énergie engendrant, par matérialisations successives, du « rayonnement cosmique ». Outre la nécessité d'imaginer pour cela une chaîne de réactions, il y aura la difficulté d'expliquer la grande disparité des populations de négatons et positons, protons et antiprotons, etc.

En substituant les valeurs numériques, on trouve que la puissance rayonnée de ce chef par le Soleil serait d'environ 10^{16} g/s, à comparer aux 4.10^{12} g/s de son rayonnement photonique; mais une grande partie de ce rayonnement, formée de particules à interactions faibles ou très faibles (gravitons, neutrinos) serait pratiquement « occulte ».

Étudions le mouvement d'une masse ponctuelle d'épreuve dans le champ d'une « étoile fondante » de ce type. On a la loi des aires et l'équation différentielle radiale (à l'approximation newtonienne présentement valable)

$$(7)\qquad r^2\theta' = a^2, \qquad \frac{a^4}{r^3} - r'' = \frac{G\mathfrak{M}}{r^2}.$$

Il est remarquable que les solutions du type spirale logarithmique soient compatibles avec la loi de déclin postulée pour G. Posons en effet, V désignant un nombre (en fait très petit)

$$(8)\qquad V = \frac{r'}{r\theta'} = \frac{rr'}{a^2};$$

on trouve, après des calculs simples,

$$(9)\qquad r = a\sqrt{2Vt}, \qquad G = \frac{a^3(1+V^2)}{\mathfrak{M}\sqrt{2Vt}} \simeq \frac{a^3}{\mathfrak{M}\sqrt{2Vt}}.$$

En identifiant les lois (2_2) et (9_2), ce qui implique l'identification des deux origines de temps, et notant que $c^2\chi = 8\pi G$, on trouve une relation entre constantes aisée à écrire. Cette solution est manifestement celle qui, à l'approximation classique, correspond à la trajectoire circulaire.

En admettant pour âge de l'univers 3.10^9 ans, nous trouvons, d'après (9), que la Terre était à 0,9 fois sa distance présente du Soleil il y a 6.10^8 ans, et ceci semble écarter une difficulté opposée par Teller ([5]) aux idées de Dirac.

En rapprochant la formule (2_2) de la loi que nous avons postulée ([1]) globalement, $\chi M = 2\pi^2\eta L$, on trouve, à l'échelle globale, et le dernier rapport étant propre à notre théorie,

$$(10)\qquad \frac{M'}{M} = \frac{3L'}{2L} = \frac{3c}{2L};$$

le rayonnement « catalysé » par la présence des masses matérielles ne rend donc pas compte de la totalité du processus. La disparité des lois (6) et (10) est évidemment liée à celles des hypothèses faites sur les pressions.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

([1]) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 308.

([2]) *Nature*, **139**, 1937, p. 323; *Proc. Roy. Soc.*, A **165**, 1938, p. 199.

([3]) *Proc. Roy. Soc.*, A **206**, 1951, p. 562.

([4]) A. Lichnerowicz, *Théories unitaires de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Paris, 1955, p. 14.

([5]) *Phys. Rev.*, **73**, 1948, p. 801.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur le calcul itératif des échangeurs-évaporateurs.* Note de M. **Marcel Véron**, présentée par M. Hippolyte Parodi.

Un flux d'eau s'écoule au contact d'une surface d'échange à laquelle il soustrait de la chaleur, ce qui y refroidit (ou y condense) un fluide, tel que NH_3. En même temps, l'eau s'évapore partiellement dans un courant d'air, qui s'échauffe et s'humidifie en la refroidissant. Sur chaque normale à la surface d'échange, qui lui offre généralement de multiples impacts, le mince voile d'eau peut être considéré comme isotherme.

On propose pour ces échangeurs complexes une méthode de calcul itératif très souple.

On notera Π_c, Π_e, Π_a les débits massiques respectifs du fluide chaud traité, de l'eau et de l'air, θ, τ et t leurs températures courantes respectives, Q, S et K la chaleur échangée, la surface d'échange et le coefficient *global* de transmission calorifique entre le fluide chaud et l'eau, Q′, $S' = \varphi S$ et K′ la chaleur échangée (par convection et rayonnement), la surface de contact et le coefficient d'échange *superficiel* entre l'eau et l'air, c_c, c_e, c_a, c_v les chaleurs spécifiques à pression constante du fluide chaud, de l'eau, de l'air et de la vapeur d'eau mêlée à l'air en proportion massique ϖ dite humidité absolue (ϖ_τ pour l'air saturé à τ), r_τ et λ_τ la chaleur latente de vaporisation et l'enthalpie de la vapeur d'eau saturée à $\tau (\lambda_{\tau=0} = r_{\tau=0})$, enfin $q' = (c_a + \varpi c_v) t + \lambda_{\tau=0} \varpi$ l'enthalpie de l'air humide contenant la masse unité d'air sec (q'_τ pour l'air saturé à τ). On affectera les indices o et f aux plans transversaux d'entrée et de sortie de l'air.

Dans une tranche élémentaire, les échanges calorifiques à travers les surfaces d'échange dS et dS' (comptées positivement dans le sens de l'air) s'écrivent, soit en introduisant la température et l'humidité absolue de l'air :

(1) à (3) $$dQ = -\Pi_c c_c \, d\theta = K(\theta - \tau) \, dS = \pm c_e [\Pi_e - f(\varpi) \Pi_a] \, d\tau + \Pi_a \{ (c_a + \varpi c_v) \, dt + [r_\tau + c_v (t - \tau)] \, d\varpi \},$$

(4), (5) $$dQ' = K'(\tau - t) \, dS' = \Pi_a [(c_a + \varpi c_v) \, dt + c_v (t - \tau) \, d\varpi],$$

soit en introduisant l'enthalpie et l'humidité absolue de l'air :

(1′) à (3′) $$dQ = -\Pi_c c_c \, d\theta = K(\theta - \tau) \, dS = \pm c_e [\Pi_e - f(\varpi) \Pi_a] \, d\tau + \Pi_a (dq' - c_e \tau \, d\varpi),$$

(4′), (5′) $$dQ' = K' \left(\tau - \frac{q' - \lambda_{\tau=0} \varpi}{c_a + \varpi c_v} \right) dS' = \Pi_a (dq' - \lambda_\tau \, d\varpi).$$

Au dernier membre de (3) et (3′), le premier ou le deuxième signe convient, selon que l'eau circule dans le même sens que l'air, ou à contre-courant; et la fonction $f(\varpi)$ est $\varpi - \varpi_0$ ou $\varpi_f - \varpi$, respectivement.

Appliquée à une tranche élémentaire dS', la loi d'évaporation-condensation de Dalton combinée avec la loi de Lewis (régime turbulent) donne d'autre

part :

$$\Pi_a\, d\varpi = K' \frac{\varpi_\tau - \varpi}{c_a + \varpi c_v}\, dS'. \tag{6}$$

Pour intégrer ce système d'équations et en tirer θ, τ, t, ϖ, Q et Q′ en fonction de S et S′, il faut les linéariser, et notamment admettre que ϖ_τ suit une loi du premier degré en τ, ce qui n'est à peu près admissible que dans un étroit intervalle de températures ([1]), ([2]).

Mais on peut utiliser un mode de calcul itératif par petites différences, plus accessible et susceptible de donner des résultats plus corrects.

Les facteurs θ_0, τ_0, t_0, q'_0 et ϖ'_0 à l'entrée de l'air sont connus valeurs initiales, données, si les trois fluides circulent dans le même sens, ou résultats d'approximations antérieures pour θ et τ dans les autres cas.

On se fixe un premier petit élément de surface dS, donc $dS' = \varphi\, dS'$, qui porté dans (6) donne $d\varpi$. Portés ensuite dans (4) et (5) ou (4′) et (5′), dS et $d\varpi$ donnent dt ou dq', et dQ'. Portés enfin dans (3) à (1) ou (3′) à (1′), dS, dt ou dq', et $d\varpi$ donnent $d\tau$, $d\theta$ et dQ.

Les nouvelles valeurs de θ, τ, t, q' et ϖ qui en résultent permettent un calcul en tous points identique, pour un deuxième élément dS faisant suite au premier.

De proche en proche, on décrit ainsi l'évolution complète de tous ces facteurs le long de la surface S, avec une approximation aussi grande qu'on le veut.

L'addition des dQ et dQ' élémentaires fournit la puissance frigorifique totale Q et sa composante Q′.

On peut aussi recourir à une intégration semi-graphique équivalente, qui fera l'objet d'une autre publication.

([1]) M. Véron et F. Trèves, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2493.
([2]) M. Véron et F. Trèves, *Étude analytique des condenseurs-évaporateurs à circulation forcée de l'air*, Hermann, Paris.

ÉLECTRICITÉ. — *Mesure des écarts à la loi d'Ohm et de l'effet de scintillation présentés par des couches très minces d'argent, d'or et d'aluminium.* Note (*) de MM. **Clément Uny** et **Nicolas Nifontoff**, transmise par M. Louis Néel.

Ce travail est relatif à l'étude simultanée des variations de la résistance et de l'effet de scintillation dans le cas de couches très minces d'or, d'argent et d'aluminium, déposées sur des supports de verre ou de silice amorphe, en fonction du courant continu qui les traverse.

Le présent travail est relatif à des mesures simultanées des variations de la résistance et de l'effet de scintillation de couches métalliques très

minces en fonction du courant continu qui les traverse. Nous avons pour cela repris l'étude déjà effectuée par l'un de nous sur des couches d'argent [1] et nous l'avons étendue aux couches d'or et d'aluminium. Les couches étudiées sont déposées, soit, comme précédemment [1], sur support de verre, soit sur support de silice amorphe. Les mesures sont faites en utilisant un montage déjà décrit [2].

Avant d'entreprendre des mesures de bruit, il nous a paru opportun de préciser les caractéristiques d'évolution de nos couches dans les conditions expérimentales. Pour cela, nous avons préparé une dizaine de lames et nous avons suivi l'évolution pendant plus de 20 h après la projection.

Durant cette période, la résistance des couches augmentait, très rapidement au début, moins vite ensuite. Nous avons constaté que, pour l'or et l'argent, la courbe d'évolution a une allure parabolique et pour l'aluminium, elle finit par présenter une branche rectiligne; ces résultats tendent à confirmer les courbes publiées pour l'argent et l'aluminium par MM. Perrot et David [3].

En ce qui concerne les lames qui ont servi à l'étude des variations de la conductibilité et du bruit, le désir d'avoir des écarts notables à la loi d'Ohm et à la « loi en I^2 » conduit à étudier des lames présentant une résistance de départ (immédiatement après la projection) assez élevée. Cependant l'appareillage utilisé pour la mesure des fluctuations de courant étant adapté à l'étude de lames pas trop résistantes ($R < 10^8\,\Omega$), on rencontre une nouvelle limitation.

Ces deux exigences contraires nous ont imposé : d'une part, de ne retenir que des lames dont la résistance de départ était comprise dans un domaine très limité (en fait, nous n'avons retenu pour cette raison qu'une cinquantaine de lames sur 80 environ qui ont été effectivement préparées); d'autre part, d'effectuer nos mesures alors que la résistance de la lame n'avait pas encore pris une valeur trop importante du fait de l'évolution; en fait, les mesures de bruit étaient effectuées de 1 à 3 h après la projection. L'étude a porté sur 47 lames (24 pour Ag, 17 pour Au, 6 pour Al), la résistivité superficielle variant de 0,5 à $2,5 \cdot 10^{10}\,\Omega/\text{cm}^2$. Pour chaque lame, les mesures relatives à la comparaison de l'effet de scintillation et de la résistance s'étendaient sur une période d'une heure environ, il était donc nécessaire de faire une correction pour tenir compte de la variation de résistance due à l'évolution de la couche pendant cette période. La figure 1 donne une idée de cette correction. Les courbes en trait plein donnent, en échelle logarithmique, les valeurs brutes de R_m (résistance moyenne) obtenues directement pour des valeurs successives de l'intensité I, d'abord croissantes, puis décroissantes. Les courbes en pointillés sont relatives aux valeurs corrigées de R_m, la correction étant faite en admettant qu'au stade d'évolution où sont effectuées les mesures, l'application du champ

électrique ne modifie pas sensiblement l'évolution naturelle. Les courbes Log R = f (log I) ainsi obtenues ont l'allure déjà décrite par d'autres

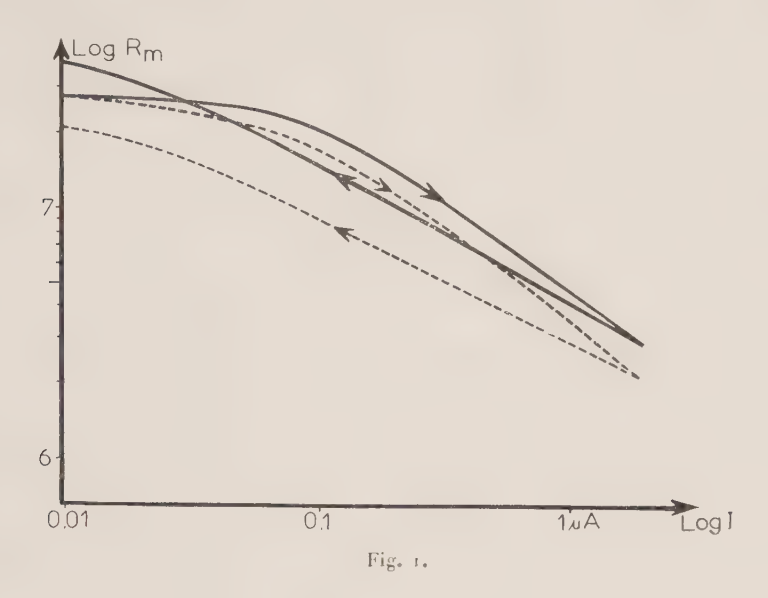


Fig. 1.

auteurs pour l'argent et l'aluminium ([4]). Quelques couches dont l'évolution était pratiquement achevée ont donné des courbes en accord avec celles obtenues après avoir effectué la correction ci-dessus.

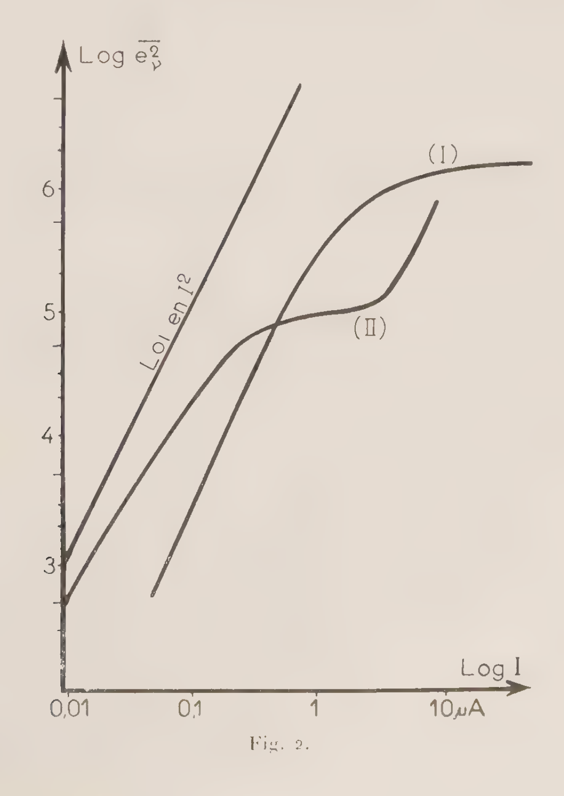


Fig. 2.

L'effet de scintillation a été étudié à 5 000 c/s et à 1000 c/s (bande passante de l'ordre de 35 cycles). Dans les deux cas, les courbes avaient la même allure.

Comme le montrent les courbes de la figure 2, nous avons obtenu pour les trois métaux des écarts importants à la « loi en I² » classique :

$$\overline{e_\nu^2} = K \frac{I^2}{\nu}.$$

La plupart des lames ont donné des courbes de bruit de la forme (I); nous avons obtenu cependant des courbes de la forme (II) déjà signalées ([4]).

Dans ce dernier cas, le contrôle visuel du bruit à l'oscillographe montre que la remontée brutale de la dernière partie de la courbe coïncide avec l'apparition de fluctuations supplémentaires importantes, très irrégulières, et d'un type distinct de celles dues à l'effet de scintillation. Ces fluctuations supplémentaires ont été surtout observées pour des couches d'argent déposées sur verre.

Nous avons, d'autre part, remarqué que, pour les couches d'aluminium. le bruit était beaucoup plus faible que pour les couches d'or et d'argent,

(*) Séance du 28 janvier 1957.

([1]) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2128.

([2]) N. Nifontoff, *Onde électrique*, 33, 1953, p. 58.

([3]) M. Perrot et J. P. David, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1753.

([4]) M. Perrot et J. P. David, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1641.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Aberration d'ouverture des lentilles à forte convergence*. Note (*) de MM. **Michel-Yves Bernard** et **Jean Hue**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous étudions la forme d'un faisceau émergent d'une lentille à forte convergence, lorsque l'on tient compte des termes du troisième ordre dans le calcul des trajectoires. Les formules de l'approximation gaussienne sont remplacées par des taches dont nous donnons la forme et les dimensions, dans le cas des lentilles magnétiques et dans le cas des lentilles électriques.

1. Nous continuons l'étude des aberrations du troisième ordre, commencée dans une Note précédente ([1]). Nous nous limitons au cas d'un faisceau incident isogène, issu d'un point de l'axe d'abscisse z_0. A l'approximation gaussienne, les rayons émergents s'appuient sur deux focales infiniment minces, l'une parallèle à Ox, d'abscisse z_1 et l'autre parallèle à Oy, d'abscisse z_2. Si l'on tient compte des termes du troisième ordre, dans l'équation du mouvement, les rayons ne passent plus exactement par ces focales, et dessinent dans les plans de front d'abscisses z_1 et z_2 des taches de formes compliquées, généra-

lisant, pour les lentilles à forte convergence, la tache d'aberration d'ouverture des lentilles classiques, qui est alors circulaire et parfaitement caractérisées par son rayon. Soit, dans l'espace objet, un rayon issu du point de l'axe d'abscisse z_0, faisant l'angle φ avec Oz. φ sera compris entre o et φ_0, ouverture maximum du faisceau incident. Le rayon est contenu dans un plan méridien faisant l'angle θ avec le plan xOz; θ varie de o à 2π. Les plans xOz et yOz contiennent les trajectoires planes de la lentille. Nous utiliserons les trajectoires gaussiennes définies par les conditions classiques.

$$\text{Plan } xOz \begin{cases} u_1(z_0)=1, & u'_1(z_0)=0; \\ u_2(z_0)=0, & u'_2(z_0)=1, \end{cases} \qquad \text{Plan } yOz \begin{cases} v_1(z_0)=1, & v'_1(z_0)=0; \\ v_2(z_0)=0, & v'_2(z_0)=1. \end{cases}$$

Un rayon du faisceau incident considéré est alors représenté par

$$x=\varphi\cos\theta\, u_2(z), \qquad y=\varphi\sin\theta\, v_2(z),$$

à l'approximation gaussienne.

La focale parallèle à Ox se trouve à l'abscisse z_1 telle que $v_2(z_1)=0$ et la focale parallèle à Oy se trouve à l'abscisse z_2 telle que $u_2(z_2)=0$.

2. Nous utilisons l'équation de perturbations établie dans une Note précédente et choisissant comme exemple le cas d'une lentille électrostatique, nous calculons la perturbation sur x. Il vient, en remplaçant dans le second membre les trajectoires gaussiennes par leurs expressions

$$\begin{aligned}\varepsilon''+\alpha^2 k\varepsilon = &-\alpha^2\varphi^3\cos^3\theta\left[3ku_2u_2'^2+\frac{k'}{2}u'_2u_2^2-\alpha^2k^2u_2^3-\frac{k''}{6}u_2^3\right]\\ &-\alpha^2\varphi^3\cos\theta\sin^2\theta\left[v_2'^2u_2k-\frac{k'}{2}u'_2v_2^2+\alpha^2k^2u_2v_2^2-2ku_2u'_2v'_2\right].\end{aligned}$$

Nous intégrons par la méthode de variations des constantes les calculs étant facilités par le fait que le Wronskien est égal à l'unité. Dans le plan contenant la focale parallèle à Oy, au premier ordre $x(z_2)$ est nul; au troisième ordre il vaut

$$\varepsilon=A\varphi^3\cos^3\theta+B\varphi^3\cos\theta\sin^2\theta,$$

avec

$$A=\alpha^2u_1(z_2)\int_{z_0}^{z_2}\left(3ku_2^2u_2'^2+\frac{k'}{2}u'_2u_2^3-\left(\alpha^2k^2+\frac{k''}{6}\right)u_2^4\right)dz,$$

$$B=\alpha^2u_1(z_2)\int_{z_0}^{z_2}\left(v_2'^2u_2^2k-2ku_2u'_2v_2v'_2-\frac{k'}{2}u'_2u_2v_2^2+\alpha^2k^2u_2^2v_2^2\right)dz.$$

Par des intégrations par parties, on peut chasser les termes contenant des dérivées de la fonction caractéristique, difficile à mesurer :

$$A=\frac{\alpha^2u_1(z_2)}{2}\int_{z_0}^{z_2}(\alpha^2k^2u_2^4-3ku_2'^2u_2^2)\,dz,$$

$$B=\frac{\alpha^2u_1(z_2)}{2}\int_{z_0}^{z_2}\left[k(2u_2^2v_2'^2-2u'_2v'_2u_2v_2+u_2'^2v_2^2)+\alpha^2k^2u_2^2v_2^2\right]dz.$$

La perturbation sur la pente z' s'exprime à l'aide de quatre autres coefficients d'aberration que nous n'écrirons pas ici car ils ne conditionnent pas les dimensions de la tache d'aberration.

La seconde focale sera caractérisée par des coefficients analogues, déterminant la perturbation sur y, à l'abscisse z_1. Il vient

$$\eta = C\rho^3 \sin^3\theta + D\rho^3 \sin\theta \cos^2\theta,$$

$$C = \frac{\alpha^2 v_1(z_1)}{6} \int_{z_0}^{z_1} (\alpha^2 k^2 v_2^4 - 3k v_2'^2 v_2^2)\, dz,$$

$$D = \frac{\alpha^2 v_1(z_1)}{2} \int_{z_0}^{z_1} [k(\text{[illegible]} + u_2^2 v_2'^2) - \alpha^2 k^2 u_2^2 v_2^2]\, dz.$$

Dans le cas des lentilles magnétiques, en conservant les mêmes notations, il vient

$$A = \frac{\beta^2 u_1(z_2)}{6} \int_{z_0}^{z_2} [2\beta^2 k^2 u_2^4 + 3k u_2^2 u_2'^2]\, dz,$$

$$B = \frac{\beta^2 u_1(z_2)}{2} \int_{z_0}^{z_2} \text{[illegible]}\, dz,$$

$$C = \frac{\beta^2 v_1(z_1)}{6} \int_{z_0}^{z_1} \text{[illegible]}\, dz,$$

$$D = -\frac{\beta^2 v_1(z_1)}{2} \int_{z_0}^{z_1} [k(2u_2'^2 v_2^2 - 2u_2 v_2 u_2' v_2' - u_2^2 v_2'^2) - 2k^2 \beta^2 u_2^2 v_2^2]\, dz.$$

On trouvera les expressions de α^2 et β^2 dans la Note (1).

Dans le cas d'une lentille magnétique réalisée au laboratoire (2), le calcul de ces intégrales a été effectué à l'aide d'une machine électronique et dans le cas suivant : les abscisses z sont mesurées à partir du plan médian de la lentille (plan situé au milieu de la coupure). Le faisceau incident isogène est issu du point d'abscisse $z_0 = -30{,}5$ m et son ouverture est égale à $\rho_0 = 10^{-3}$ rad. Le faisceau réfracté, à l'approximation gaussienne s'appuie sur deux focales, l'une située à l'abscisse $z_1 = 6{,}13$ m, parallèle à Ox et de longueur 0,039 m, l'autre, située à l'abscisse $z_2 = 3{,}14$ m, parallèle à Oy et de longueur 0,041 m. Au troisième ordre, les coefficients d'aberration sont égaux à

A = [illegible] 14,47 [illegible], B = [illegible],
C = [illegible], D = [illegible].

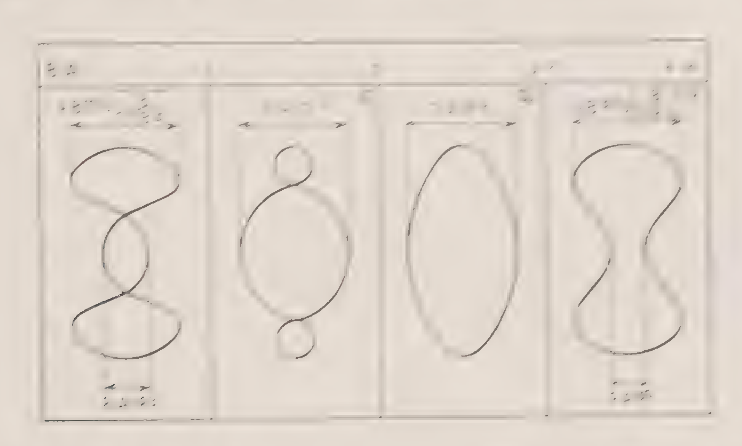
Ces coefficients sont homogènes à des longueurs et s'expriment en mètre.

3. Suivant les valeurs du rapport B/A (ou C/D) la tache d'aberration d'ouverture présente des formes très différentes. Ainsi dans le plan d'abscisse $z = z_2$, nous avons les coordonnées du rayon

$$x = \varepsilon = A\rho^3 \cos^3\theta + B\rho^3 \cos\theta \sin^2\theta, \qquad y \simeq \rho \sin\theta\, v_2(z_2)$$

en négligeant dans l'expression de y les termes du troisième ordre devant ceux

du premier ordre, qui sont présents. Le graphique ci-contre montre qu'il y a quatre formes possibles pour la tache. Les résultats se transposent, *mutatis mutandis*, dans le cas du plan de front d'abscisse z_1.



Dans le cas de la lentille magnétique servant d'exemple numérique, l'une des focales a une épaisseur de 0,76 mm et l'autre une épaisseur de 2,49 mm. Les deux focales ont la forme III.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) M. Y. Bernard et J. Hue, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1452.

(2) A. Septier, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1626.

ÉLECTROACOUSTIQUE. — *Contribution à l'étude de la reproduction des fréquences musicales par un haut-parleur à cône.* Note (*) de M. François Valentin, présentée par M. Jean Cabannes.

Jusqu'à présent, on a reproduit les fréquences musicales en alimentant un haut-parleur à cône à l'aide d'un générateur à tension constante; le calcul et l'expérience nous ont montré qu'au contraire on doit utiliser une excitation à courant constant.

L'excitation d'un haut-parleur à cône par une tension est universellement adoptée, cependant, dans ce transducteur électroacoustique, la force de Laplace qui met en mouvement l'équipage mobile est liée à l'intensité du courant; or cette intensité ne reste pas proportionnelle à la tension quand la fréquence varie.

Si nous assimilons le haut-parleur à cône à un piston plat rayonnant dans un demi-plan (baffle infini) et si nous excitons la bobine par un courant sinusoïdal d'intensité efficace I, la puissance acoustique totale rayonnée vaut :

$$[illegible]$$

où B représente l'induction dans l'entre-fer, l la longueur de l'enroulement, R la résistance de rayonnement de l'air et Z_m l'impédance mécanique de la partie mobile (rapport entre la force et la vitesse).

Pour les sons dont la longueur d'onde est inférieure à la circonférence du piston (fréquences supérieures à 1000 Hz pour un haut-parleur de 21 cm), la résistance de rayonnement de l'air est constante, l'impédance mécanique est équivalente à $m\omega$: à intensité constante, la puissance acoustique totale est donc inversement proportionnelle au carré de la fréquence. Mais pour cette gamme de fréquences la directivité augmente avec la fréquence, et le facteur de directivité croissant proportionnellement au carré de la fréquence, la puissance acoustique sur l'axe du piston est alors rigoureusement constante quelle que soit la fréquence.

Pour des sons dont la longueur d'onde est supérieure à la circonférence du piston mais inférieure à sa fréquence de résonance, la directivité ne joue plus aucun rôle, la résistance de rayonnement de l'air décroît avec la fréquence, mais l'expérience montre que l'impédance mécanique du piston décroît d'une manière similaire si bien que la puissance rayonnée reste sensiblement constante quand la fréquence varie.

Pour des fréquences inférieures à la fréquence propre du piston l'impédance mécanique recommence à croître et la puissance acoustique décroît alors proportionnellement à la quatrième puissance de la fréquence.

De ces résultats on déduit que *pour les fréquences supérieures à la fréquence de résonance d'un haut-parleur, seule l'excitation à intensité constante est théoriquement valable*; pour que cette condition soit automatiquement remplie par un amplificateur, c'est donc une *contre-réaction d'intensité* et non une contre-réaction de tension qu'il faut lui appliquer. Remarquons que les deux types de contre-réaction, de tension ou d'intensité, présentent le même intérêt en ce qui concerne la réduction des distorsions. Le seul inconvénient de la contre-réaction d'intensité est l'absence de tout amortissement électrique pour la bobine mobile : mais si l'on veut reproduire un domaine de fréquences étendu, on doit choisir un haut-parleur à fréquence de résonance suffisamment faible (20 Hz par exemple) et l'expérience montre que l'oreille est incapable de discerner cette résonance.

Cette nouvelle conception théorique a été vérifiée par l'expérience : nous avons construit un amplificateur à contre-réaction d'intensité et l'écoute de disques-tests a montré qu'aucune correction n'est nécessaire alors que dans les amplificateurs à tension constante on est obligé de « creuser » artificiellement le médium. Pour justifier cette correction, on invoque à tort la forme des courbes de Fletcher et Munson; en effet d'une part ces courbes ne peuvent évidemment jouer aucun rôle dans le cas où la reproduction est faite au même niveau sonore que l'original, d'autre

part ces courbes sont sensiblement parallèles pour toutes les fréquences supérieures à 1000 Hz.

La véritable raison de cette correction est tout autre; elle paraît sur la figure 1 où nous avons reporté : 1° la courbe de réponse en intensité qui

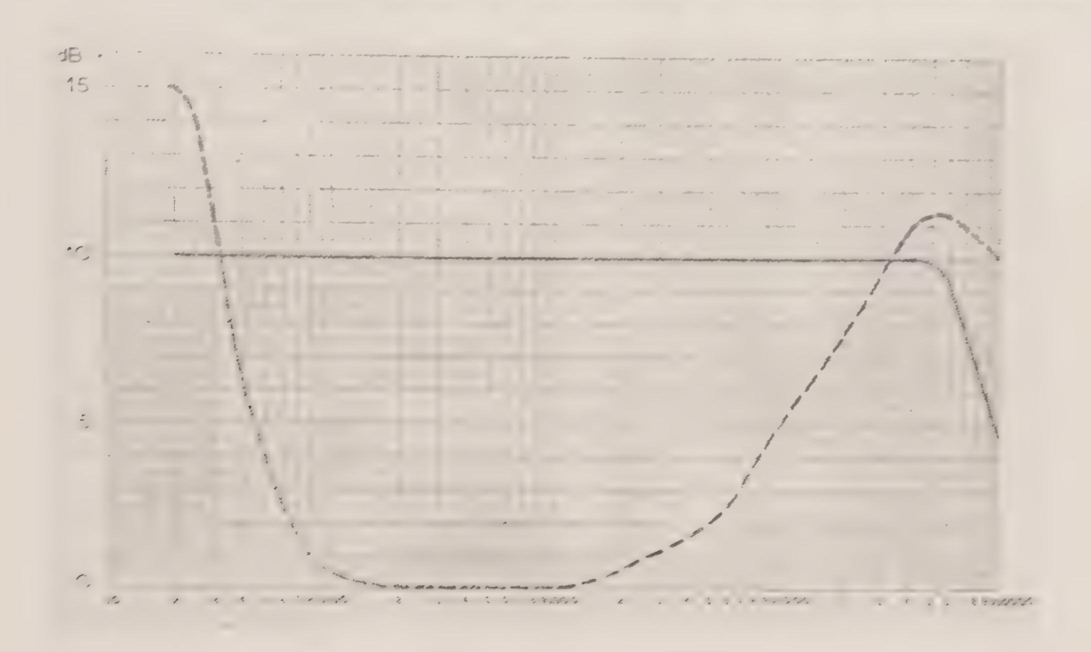


Fig. 1. — Courbes de réponse de l'amplificateur :
——— en intensité;
------ en tension.

est bien horizontale dans tout le spectre sonore, et 2° la courbe de réponse en tension que nous avons relevée sur notre montage. Cette dernière courbe qui traduit la variation, avec la fréquence, de l'impédance électrique du haut-parleur présente bien le « creux dans le médium » qu'il faut donner artificiellement à un amplificateur construit suivant les normes habituelles si, en définitive, on veut retrouver les propriétés de notre amplificateur à intensité constante.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur les contacts glissants.*

Note de M. **Robert Mayeur**, présentée par M. Hippolyte Parodi.

Dans l'article *Contribution à l'étude des contacts glissants* (*Rev. Gén. Électr.*, janvier 1955), nous avons fait part d'essais démontrant qu'entre bague en rotation et balai en charbon existe une couche gazeuse entraînée

par la bague et dont l'épaisseur, qui dépend de la pression ambiante et de la pression exercée sur le frotteur, est de quelques microns. Dans cet interface, les grains de charbon libérés par usure du balai se déplacent dans le sens de la rotation avant leur expulsion; l'examen au microscope révèle que leur dimension varie de un à quelques microns.

Des hypothèses développées sur ces bases montrent :

a. que la concentration des grains pour une intensité quelconque du courant recueilli par le balai croît d'amont en aval dans l'interface, amenant une augmentation correspondante de la densité locale de courant;

b. que la vitesse des grains, dépendant peu de la vitesse linéaire de la bague, est de quelques centimètres à 1 m par seconde. Ces points non signalés jusqu'ici expliquent l'effet de la vitesse de variation de la densité moyenne de courant dans le balai sur les valeurs de la chute en fonction de cette densité de courant, ainsi que la fréquente production d'étincelles aux balais frottant sur bague;

c. que les grains arrachés sont en partie encastrés dans le frotteur, qui offre à leur avancement une résistance notable. Le frottement balai-bague se produit en réalité par les très minimes aires de contact entre grains et bague sous de très fortes pressions : il serait fort élevé si une lubrification n'intervenait pas. On sait que l'humidité atmosphérique assure cette lubrification.

En observant que le frottement des balais est particulièrement élevé en l'absence de courant, ou lorsque, sous courant, les balais d'une même piste sont tous de polarité négative par rapport à la bague, et que dans ces deux cas il ne se produit pas de dépôt de carbone sur la bague, nous en concluons que ce sont les grains de charbon déposés qui assurent la lubrification. Comme ils sont très ténus et très adsorbants, ils recueillent l'humidité extérieure et la libèrent sous le balai par l'effet de la température élevée qui règne dans l'interface. Les balais de grande longueur circonférentielle se trouvent désavantagés par rapport aux balais courts pour cette raison.

La lubrification par l'humidité ambiante ne peut être réalisée que si les grains de charbon du dépôt ont une durée de parcours entre deux balais consécutifs telle qu'ils puissent adsorber une quantité suffisante d'humidité, sinon frottement et usure des balais sont très élevés.

La lubrification effectuée par certains adjuvants, tels que l'iodure de plomb, incorporés au balai lorsque l'ambiance est pratiquement anhydre, comme cela se rencontre en haute atmosphère, est due à l'émission de vapeurs par ces adjuvants ([1]). Une température suffisante sous le balai est donc nécessaire pour que ces corps remplissent leur fonction, ainsi que le prouvent les faits suivants : 1° sur une même génératrice d'avion fonctionnant en haute atmosphère lorsque la ventilation est faite dans

le sens collecteur induit, l'usure des balais est deux à trois fois plus élevée que pour le sens de ventilation opposé, où l'air de ventilation est réchauffé par les pertes de l'induit; 2° l'action de l'adjuvant type est nul pour les balais fonctionnant sur bagues logées dans un capot étanche où la température est modérée (60-80°).

(¹) Pour l'iodure de plomb, les tensions de vapeur en millimètres de mercure sont de 1 à 530°C, 10 à 570°C et 100 à 700°C.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres émis dans l'ultraviolet lointain par des étincelles glissantes dans le vide, sur des supports organiques.* Note de M. **Jacques Romand** et Mlle **Germaine Balloffet**, présentée par M. Eugène Darmois.

On étudie les spectres des étincelles glissantes dans le vide sur des supports de hauts polymères organiques. Les spectres obtenus sont riches en raies intenses du carbone, et relativement pauvres en raies appartenant au matériau des électrodes. On discute le mécanisme de l'étincelle.

Le spectre dans l'ultraviolet lointain des étincelles glissantes dans le vide se compose de raies émises par le matériau constituant les électrodes, et aussi de raies provenant du matériau du support. On a reconnu que l'intensité du spectre du support dépend en grande partie des propriétés thermiques et mécaniques de ce dernier. Pour les applications analytiques des étincelles glissantes (¹), (²), (³), où l'on recherche un spectre du support aussi faible que possible, nous avons choisi l'alumine, non seulement à cause de la pauvreté relative du spectre de l'aluminium, mais aussi en raison des propriétés mécaniques de l'alumine, et en particulier de sa dureté. Nous observons ainsi dans la région 800-1450 Å, qui est la plus intéressante pour nos déterminations, seulement une dizaine de raies de l'aluminium (principalement Al_{III}) et une trentaine de raies de l'oxygène (O_{III}, O_{IV}, O_{V}, O_{VI}). Dans ce cas le spectre se compose donc essentiellement des raies émises par les électrodes. Si l'on utilise un support peu résistant mécaniquement et thermiquement, comme le verre, l'usure de celui-ci est relativement rapide, car il se produit un arrachement de particules assez grosses, et l'on observe un spectre du support important (raies du silicium, du bore et de l'oxygène dans le cas du pyrex).

Il devrait être possible d'utiliser le spectre du support comme un moyen d'étudier l'émission des éléments qui le constituent, et c'est de ce point de vue que nous avons commencé cette étude par des supports organiques qu'on trouve dans le commerce et dont la composition chimique est simple. Nous les appellerons A, B, C (⁴). Selon une disposition déjà décrite (⁵), (¹), le support utilisé a la forme d'un fragment de tube dans

lequel les électrodes pénètrent sur quelques millimètres. L'étincelle glisse sur la paroi interne du tube et celui-ci est fendu latéralement pour l'observation des radiations, ainsi que pour l'évacuation des vapeurs produites.

Le produit B se détruit rapidement par carbonisation superficielle, sous l'action de l'étincelle, et le support est inutilisable après 150 étincelles environ. Le comportement du produit A et de C est tout à fait différent; ces deux matériaux s'usent peu, car il n'y a pas arrachement de grosses particules; la paroi interne du support est polie par le passage de l'étincelle, et aucune carbonisation ne se manifeste; les supports sont utilisables pendant plusieurs milliers d'étincelles.

Les spectres obtenus avec ces trois matériaux sont riches en raies du carbone, comme on pouvait s'y attendre, et le spectre des électrodes (acier) est beaucoup moins intense qu'avec un support d'alumine, et d'autant plus faible que le contact des électrodes avec le support est moins bon. L'énergie étant répartie sur un nombre de raies relativement faible, le spectre du carbone est intense, et nous disposons ainsi d'une source de raies de forte intensité, ce qui peut avoir un intérêt en particulier pour des applications photochimiques. A titre d'exemple, en utilisant un spectrographe à réseau concave de 1200 traits/mm et 1 m de rayon de courbure, on obtient, sur plaque photographique sensibilisée au salicylate, une densité optique maximum de 0,6 pour le groupe de raies 1176 Å de C_{III}, avec une pose de deux étincelles seulement. Nous avons pu relever une trentaine de groupes de raies du carbone (C_{IV}, C_{III}, C_{II} et même C_{I}) dans la région spectrale citée plus haut.

Les raies de l'oxygène, qui sont nombreuses et intenses dans le spectre obtenu avec le support de A n'apparaissent que faiblement avec B (6 groupes) et très faiblement avec C où l'on observe seulement les quatre groupes les plus sensibles. Les raies les plus sensibles de l'azote (N_{V}) apparaissent avec B, sont très faibles avec A, et rigoureusement absentes avec C. D'autre part, l'acier utilisé pour les électrodes contenait du silicium dont les raies apparaissent nettement (Si_{II}, Si_{III}, Si_{IV}), quel que soit le support même lorsque le spectre des électrodes est faible.

Avec un support d'alumine, les variations d'intensité des raies des éléments suivant la région d'émission dans l'étincelle ne sont pas très importantes. Par contre, avec les supports étudiés ici elles sont plus notables. Les raies du carbone sont émises avec une intensité sensiblement uniforme sur toute la hauteur du spectre, c'est-à-dire sur une hauteur plus grande que la distance entre électrodes. Par contre, les raies du silicium sont émises au voisinage des électrodes. Les raies du fer, tout en présentant des variations moins accusées, ont néanmoins une plus forte intensité sur les électrodes.

A partir de ces remarques expérimentales on peut tenter un essai d'inter-

prétation du mécanisme des étincelles glissantes dans le cas particulier étudié ici. L'initiation de l'étincelle s'effectue probablement, quelle que soit la nature du support, par un même processus, d'ailleurs encore mal connu actuellement [6], mais qui doit, selon nous, avoir son origine dans les régions de discontinuité, c'est-à-dire les régions de contact du support et des électrodes. L'étincelle étant amorcée, le support et les électrodes sont soumis à des actions électriques et thermiques très énergiques. Avec un support résistant comme l'alumine, la proportion de matériau extrait du support doit rester faible et l'étincelle s'entretient à partir de la vapeur des électrodes. Par contre, avec les supports organiques, qui sont peu résistants, la proportion d'ions provenant du support doit être élevée, et l'on obtient rapidement un plasma riche en atomes de carbone, oxygène, fluor (dans le cas du produit C[illegible], plusieurs fois ionisés. La pression et la température dans ce plasma sont certaineinent élevées, comme en témoignent d'une part l'élargissement de certaines raies (977 Å de C_{III} en particulier), et d'autre part la flamme projetée en avant de l'étincelle. Ceci expliquerait que les vapeurs émises par les électrodes restent localisées au voisinage de ces dernières et que, par conséquent, les raies du matériau des électrodes soient relativement faibles au centre.

D'autre part, en raison de la forte densité du plasma, les degrés d'ionisation atteints ne sont pas très élevés et l'on observe avec intensité les spectres des éléments pour lesquels des raies intenses sont émises par des ions dont la production ne nécessite qu'une énergie modérée. Le spectre du carbone, par exemple, est très intense, car l'énergie nécessaire pour ioniser le carbone est relativement faible (84 eV pour produire l'ion C_{IV}). Pour l'oxygène, on observe surtout le spectre des ions O_{III}, O_{IV}, qui ne nécessitent qu'une énergie de 50 à 100 eV, alors que O_{VI} (dont le spectre est faible) requiert une énergie de 300 eV environ. Enfin nous n'observons que faiblement les raies du fluor F_{I}; les raies théoriquement les plus sensibles appartiennent au spectre de l'ion F_{VII}, qui n'apparaît pas ici, l'énergie nécessaire étant de plusieurs centaines d'électrons volts.

Au point de vue pratique l'utilisation de supports organiques est intéressante pour réaliser une source de raies intenses dans l'ultraviolet lointain.

Nous retiendrons de plus des observations précédentes et d'autres observations antérieures que la présence de carbone et silicium à des concentrations notables dans l'étincelle constitue un obstacle à l'obtention des spectres de haute énergie des autres éléments.

(1) J. ROMAND et Mlle G. BALLOFFET, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 489.

(2) Mlle G. BALLOFFET et J. ROMAND, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 490.

(3) J. ROMAND, Mlle G. BALLOFFET et B. VODAR, Communication au 6e Colloque International de Spectroscopie (Amsterdam, 1956); *Spectrochimica Acta* (en cours d'impression).

(4) A, méthacrylate de méthyle; B, polyéthylène; C, polyéthylène fluoré.

(5) J. ROMAND et B. VODAR, *Spectrochimica Acta*, 8, 1956, p. 232.

(6) P. H. GLEICHAUF, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 766.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur la capacité des cellules photoélectriques au sélénium.* Note (*) de M. MARCEL BICHARA, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour évaluer, dans certains cas, la quantité de poussière siliceuse minérale déposée sur verre par un pulvérisateur thermique, on a recours à une méthode indirecte basée sur l'opacité de cette poussière (1).

Par conséquent, on a coutume d'utiliser deux photocellules au sélénium en pont de Wheatston, dont les deux pinceaux lumineux proviennent d'une seule source. Il est évident que le choix de la paire de cellules est très important, et ce choix doit tenir compte de deux conditions, la première que les deux photocellules doivent maintenir l'équilibre du pont quand l'intensité de la source lumineuse varie et la deuxième qu'on obtienne la plus grande déviation du galvanomètre pour une certaine quantité de poussière à examiner.

Puisque la cellule photoélectrique au sélénium se compose de deux surfaces métalliques séparées entre elles par une mince couche isolante, chaque cellule doit avoir une certaine capacité. En conséquence les paramètres primaires d'une photocellule sont au nombre de trois, savoir : voltage et courant, quand elle est excitée par une lumière d'intensité unité (1 foot-candela = 10,76 lux) et de fréquence fixe (5 300 Å), et capacité quand elle est dans l'obscurité totale.

J'ai donc mesuré ces trois paramètres primaires pour 46 cellules de même format. Le tableau I donne les résultats suivants.

Des résultats obtenus j'ai choisi les paires dont les courants étaient les mêmes tandis que les voltages et les capacités différaient. Je n'ai pas pu mettre le pont en équilibre. J'ai fait de même pour le choix des paires dont les voltages étaient identiques, mais les courants et capacités différents.

Par contre, les photocellules dont la capacité était presque égale ont donné des résultats surprenants.

Le tableau II montre les résultats obtenus en variant l'intensité lumineuse de 0,2 à 50 foot-candela sans filtre (donc aussi avec variation de longueur d'onde). La première colonne donne les numéros des paires de cellules choisies, la deuxième donne les capacités respectives, la troisième indique la plus grande déviation du galvanomètre aux diverses intensités lumineuses tandis que la quatrième indique la déviation pour une poussière donnée.

TABLEAU I.

N°	Courant (μA).	Voltage (mV).	Capacité (μF).	N°	Courant (μA).	Voltage (mV).	Capacité (μF).
1	4,2	12	0,083	27 *a*	13,5	67	0,150
4	9,8	57	0,160	28	8,7	57	0,080
5	9,0	33	0,155	29	10,5	56	0,162
6	8,3	59	0,058	31	8,8	40	0,178
7	7,6	36	0,135	32	9,7	66	0,080
8	8,8	68	0,040	33	11,0	56	0,172
9	6,2	49	0,065	35	5,4	40	0,125
10	10,0	51	0,110	36	7,6	58	0,064
11	9,7	46	0,160	37	8,9	42	0,140
12	7,2	17	0,185	39	11,0	44	0,160
13	9,6	76	0,070	41	8,7	51	0,122
14	9,0	39	0,080	42	7,3	51	0,020
15	12,0	48	0,169	43	9,5	31	0,158
17	10,0	39	0,140	44	5,1	9	0,100
19	11,0	59	0,080	45	11,0	73	0,115
20	2,2	3	0,0	46	9,0	67	0,088
21	11,5	47	0,168	47	8,2	51	0,090
22	12,0	64	0,115	48	10,4	49	0,164
23	7,4	49	0,020	49	12,0	69	0,130
24	8,5	24	0,190	52	12,0	65	0,130
25	12,5	81	0,060	53	12,0	68	0,155
26	11,0	71	0,138	54	11,0	62	0,134
27	11,5	51	0,140	55	12,0	66	0,150

TABLEAU II.

N°	μF.	μA.	μA.
19–32	0,080–0,080	3,8	0,5
14–28	0,080–0,080	3,4	0,5
46–47	0,088–0,090	1,9	7,2
10–22	0,110–0,115	0,6	9,3
35–41	0,125–0,122	0,8	9,7
7–54	0,135–0,134	1,3	10,5
7–26	0,135–0,138	1,1	10,9
26–27	0,138–0,140	0,6	17,1
27–37	0,140–0,140	0,8	11,3
5–27 *a*	0,155–0,150	0,2	14,3
53–55	0,155–0,150	0,3	29,5
4–11	0,160–0,160	1,6	13,5
29–48	0,162–0,164	0,9	11,8
15–21	0,169–0,168	1,8	11,5
31–33	0,178–0,172	2,7	10,1

On voit que les variations sont bien minimes si l'on considère que le débit total d'une cellule est de l'ordre du milliampère.

D'après le tableau II, on voit, grosso modo, qu'il existe une limite supérieure et une limite inférieure de capacité, et si l'on réduit ces limites en capacités spécifiques on aura : 0,030 et 0,013 $\mu F/cm^2$ respectivement. On note aussi que la sensibilité est meilleure entre ces deux valeurs.

En conclusion on peut dire que la mesure de la capacité d'une photocellule au sélénium pourrait donner des renseignements inattendus et des travaux approfondis sont en cours pour pouvoir établir le degré d'importance à attacher à ce troisième paramètre.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

(1) D. G. Beadle, *J. Chem., Metal. and Mining Society of South Africa*, août 1954.

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Sur la répartition spectrale instantanée du rayonnement des lampes à éclairs.* Note de M. **Michel Cloupeau**, présentée par M. Francis Perrin.

Il y a une vingtaine d'années, M. Marcel Laporte a montré qu'en déchargeant un condensateur à travers un tube contenant du krypton ou du xénon, on obtenait une émission de lumière blanche particulièrement forte et brève dont le spectre comportait, outre des raies d'arc et d'étincelle, un fond continu, d'une intensité inattendue, s'étendant dans tout le visible, l'ultraviolet et le proche infrarouge. On connaît le grand développement qu'ont pris, en raison de leurs très nombreuses applications, les lampes à éclairs (« flash » électronique).

Du point de vue théorique, le problème de l'origine du rayonnement continu émis par un gaz monoatomique n'est pas encore résolu de façon satisfaisante et nous nous sommes proposé d'étudier cette question.

Les mesures spectroscopiques ne peuvent être utilisables pour l'interprétation théorique que si elles donnent la répartition de l'énergie dans le spectre aux différents instants de la décharge et ceci concurremment avec les valeurs instantanées des paramètres électriques qui subissent de très grandes variations au cours de la décharge. Ces variations en fonction du temps du courant dans le tube et de la tension à ses bornes s'obtiennent par une méthode oscillographique. Nous avons également commencé l'étude des phénomènes lumineux par cette méthode, qui consiste à étudier la lumière émise au cours de l'éclair au moyen d'un monochromateur et d'une cellule photoélectrique reliée à un oscillographe. On obtient sur l'écran du tube cathodique la courbe $E_\lambda(t)$ représentant l'intensité lumineuse en fonction du temps pour une longueur d'onde déterminée.

Cette méthode présente toutefois deux inconvénients :

a. Elle est longue car elle nécessite d'établir un très grand nombre de

courbes $E_\lambda(t)$ pour connaître l'évolution de toutes les longueurs d'onde du spectre au cours d'une décharge;

b. La hauteur des courbes obtenues sur l'écran du tube cathodique étant de quelques centimètres seulement, on ne peut pratiquement pas mesurer sur une même courbe des intensités lumineuses qui, à deux instants différents, sont dans un rapport inférieur à 1/10ᵉ.

C'est pourquoi nous avons poursuivi l'étude spectrographique par la méthode bien connue du miroir tournant, que nous avons mise en œuvre de la manière suivante (*fig.* 1) :

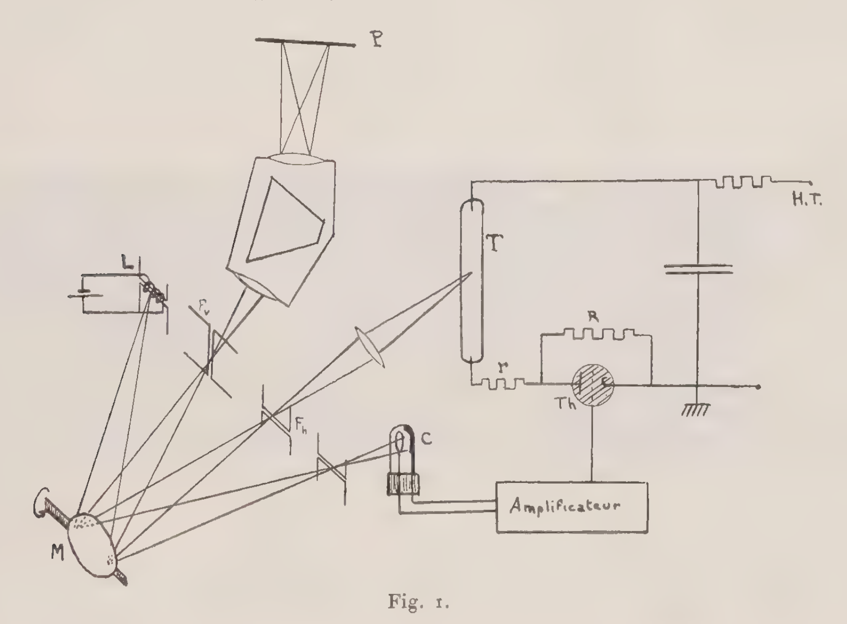
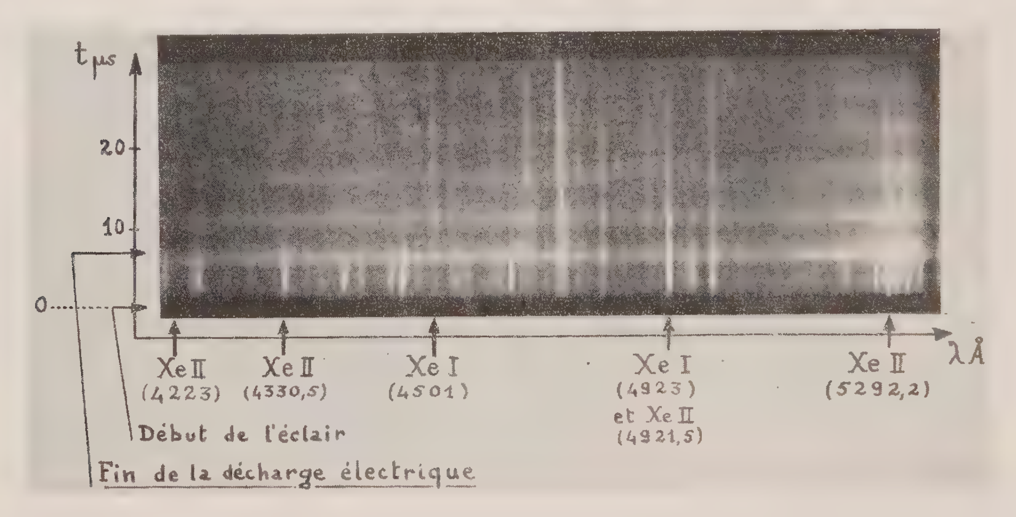


Fig. 1.

L'image du tube à décharges T est formée dans le plan d'une fente fine horizontale F_h dont l'image est elle-même formée dans le plan de la fente d'entrée verticale F_v du spectrographe au moyen d'un miroir concave M. On obtient ainsi sur la plaque P un spectre horizontal de quelques centièmes de millimètre de hauteur que la rotation du miroir M autour d'un axe horizontal a pour effet de déplacer verticalement pendant la durée de l'éclair.

On ne peut obtenir de cliché spectral avec un seul éclair que pour des décharges mettant en jeu de grandes énergies. Afin de pouvoir étendre nos études au cas des faibles énergies (par exemple : 1 J) il était nécessaire de pouvoir superposer plusieurs éclairs. Ceci exige, en particulier, que le début des émissions lumineuses successives éclaire toujours le même point de la fente d'entrée du spectrographe. Cette condition est difficilement remplie avec les circuits de décharges couramment utilisés, en raison des variations (d'un éclair à l'autre) du retard entre l'impulsion de déclenchement et l'amorçage du tube. Nous avons résolu cette difficulté en utilisant le montage suivant (*fig.* 1) :

Le tube à décharges T est monté en série avec un thyratron Th shunté par une grande résistance R. Lorsque la tension aux bornes du condensateur devient supérieure à la tension d'amorçage V_a du tube, celui-ci s'allume et fonctionne de façon permanente en régime luminescent. L'impulsion de déclenchement de la décharge condensée est envoyée sur la grille du thyratron; elle est fournie par une cellule photoélectrique C qui n'est éclairée par une lampe à incandescence fixe L que pour une position bien déterminée du miroir M. Lorsque le thyratron est débloqué par cette impulsion, le condensateur se décharge sans retard appréciable dans le tube T du fait que le gaz y est déjà ionisé par la décharge luminescente. Les fluctuations du retard à l'allumage sont ainsi réduites à celles du thyratron à hydrogène qui sont inférieures à 10^{-7} s.



Photographie 1.

Résultats. — La photographie 1 représente une partie d'un enregistrement spectrographique obtenu par cette méthode : le volume élémentaire servant de source était, approximativement, un cylindre dont l'axe coïncidait avec une corde, proche de la paroi, d'une section droite du tube située à égale distance des deux électrodes. Longueur du tube de verre, 12 cm; diamètre intérieur, 8 mm; pression de remplissage de xénon, 10 mm de Hg; capacité du condensateur, 2 µF; tension de charge, 3 500 V.

Le cliché présente les particularités suivantes :

1° L'émission de lumière se poursuit bien au-delà de la fin de la décharge électrique et elle est alors constituée en grande partie par du fond continu;

2° Bien que nous ayons pris soin de rendre la décharge électrique apériodique (au moyen d'une résistance *r* placée en série avec le tube)

et que sa durée totale soit d'environ 7 μs, l'émission lumineuse présente une série de maxima et de minima dont les positions dans le temps sont sensiblement les mêmes pour toutes les longueurs d'onde.

Ces variations ne paraissent pas pouvoir s'expliquer autrement que par l'existence de changements périodiques de la pression du gaz émetteur dans le petit élément de volume dont on étudie le rayonnement.

Cette hypothèse nous a conduit à rechercher si ces variations de pression ne doivent pas être attribuées à l'onde de choc initiée par la décharge. Les maxima observés proviennent effectivement des ondes de choc réfléchies par les parois, qui ont pour effets : d'une part d'augmenter localement la densité du gaz émetteur, et par conséquent sa brillance, et d'autre part d'exciter le gaz ([1]).

Ces phénomènes sont susceptibles de rendre plus difficile l'interprétation des phénomènes lumineux puisque, aux paramètres électriques, viennent s'ajouter des paramètres mécaniques variables au cours du temps et essentiellement fonction de la géométrie des tubes à décharges.

([1]) *Cf.* R. G. Fowler et J. S. Goldstein, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 879-882.

RAYONS X. — *Les spectres d'absorption* K *du palladium dans le métal pur et dans les alliages* Pd-Au. Note de M. **Chintamani Mande**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'auteur a étudié les formes des discontinuités K du palladium dans le palladium pur et dans deux alliages Pd-Au. Pour la première fois la discontinuité K du palladium a été résolue.

J'ai donné dans des Notes ([1]), ([2]) antérieures les formes des trois discontinuités L de l'or dans le métal pur et dans les alliages Au-Pd. Il nous a maintenant paru intéressant d'étudier les spectres d'absorption K du palladium dans le palladium pur et dans les alliages Pd-Au. Nous avons choisi pour cette étude deux alliages A et B contenant respectivement 67 et 45 % en poids de palladium, soit 79 et 60 atomes de Pd pour 100 atomes d'or. Les conditions des expériences furent les mêmes que précédemment, mais ces spectres ont été étudiés en deuxième ordre parce que la dispersion est très mauvaise dans la région du premier ordre, pour la longueur d'onde K du Pd, beaucoup plus petite que celle de l'or L(∼1 Å).

La figure 1 représente un des microphotogrammes originaux obtenus indiquant la forme de la discontinuité K du Pd pur. On voit que la discontinuité tombe nettement en deux temps. On sait depuis longtemps déjà que les discontinuités K des éléments de transition légers et celle du cuivre tombent en deux temps, mais la discontinuité K du Pd n'avait jamais été résolue jusqu'à pré-

sent. Ainsi P. A. Ross ([3]) qui a étudié la forme de l'absorption K du Pd, avec un spectromètre à deux cristaux, n'a pas résolu cette discontinuité. Dans la figure 2 nous comparons les formes des discontinuités des deux alliages à celle du métal pur. Les discontinuités des alliages ne sont pas aussi bien résolues

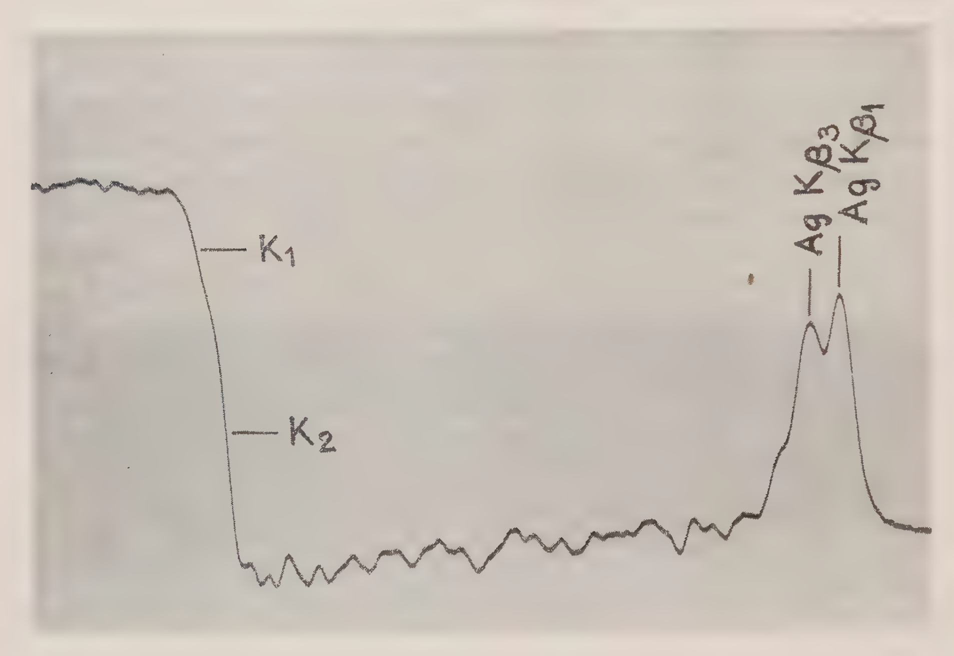


Fig. 1.

que pour le métal pur, mais on peut voir qu'il existe le long de chaque discontinuité deux branches de courbes de pentes différentes. Bien que les mesures des rapports des hauteurs $K_1:K_2$ soient difficiles à effectuer, il semble que ce rapport augmente lorsque la quantité du palladium dans l'alliage diminue. On notera que le rapport des hauteurs $L_I:L_I'$ de l'or diminue pour les alliages Au-Pd.

Le tableau donne les mesures pour les chutes K_1 et K_2 du Pd pur. Du côté des courtes longueurs d'onde de la discontinuité du métal pur on trouve des maxima à environ 30, 40 et 70 eV de la chute K_1. Comptes tenus des erreurs d'expérience, il est difficile de dire si les discontinuités ou les structures sont déplacées pour les alliages par rapport à celles du métal pur.

	λ(uX) 2ᵉ ordre.	λ(uX) 1ᵉʳ ordre.	$\frac{\nu}{R}$.	E (eV).
Absorption K_1..........	1 016,52	5 08,26	1 792,92	24 338,9
Absorption K_2..........	1 015,92	5 07,96	1 793,98	24 353,3

F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et E. Ramberg ([4]) ont montré que la largeur d'une discontinuité d'absorption X donne la largeur du niveau correspondant

et que la largeur d'une raie peut être représentée comme la somme des largeurs des deux niveaux entre lesquels se fait la transition qui lui donne naissance.

Ainsi,

$$|\overline{K}\alpha_1 = |\overline{K} + |\overline{L}_{III}$$

et

$$|\overline{K}\alpha_2 = |\overline{K} + |\overline{L}_{II}.$$

Ross donne 22 eV pour la largeur de la discontinuité K du palladium, mais il nous semble que la largeur du niveau K est donnée plus correctement par la largeur de la chute K_1 qui est environ 7,5 eV. B. G. Gokhale ([5]) donne les

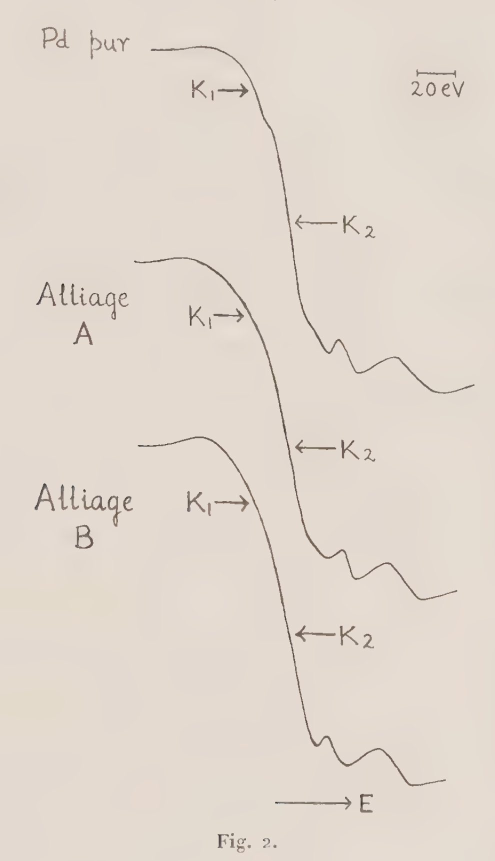


Fig. 2.

largeurs des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du Pd comme 8,44 et 8,39 eV respectivement, ce qui montre que les largeurs des niveaux L_{II} et L_{III} doivent être de l'ordre de 1 eV. Nous avons fait des mesures préliminaires des largeurs des discontinuités L_{II} et L_{III} du Pd et ceci semble bien vérifié.

(*) Séance du 28 janvier 1957.
(1) C. Mande, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1205.
(2) C. Mande, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 755.
(3) *Phys. Rev.*, **44**, 1933, p. 977.
(4) *Phys. Rev.*, **46**, 1934, p. 843.
(5) *Thèse*, Paris, 1950.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Les indices de réfraction et les dispersions des verres à base de sulfures, séléniures et tellurures.* Note (*) de Mme **Aniuta Winter**, présentée par M. Jean Cabannes.

Tous les verres courants se forment à partir des oxydes, mais on sait que les sulfures, les séléniures et les tellurures peuvent aussi former des réseaux vitreux ([1]).

Les indices de réfraction n et les coefficients de dispersion ν des verres à base d'oxydes sont bien connus; pour quelques-uns des verres à base de sulfures, séléniures et tellurures, ces constantes ont été également déterminées ([2]) et il semble intéressant de comparer leurs différentes valeurs.

Pour ce faire, on peut adopter la représentation habituellement utilisée en optique de précision : un verre est caractérisé par sa position dans le plan de coordonnées n, ν.

A mesure qu'augmente l'éventail des verres connus, le domaine occupé par leurs points représentatifs dans le plan (n, ν) s'élargit lui aussi : ce fait est illustré sur la figure 1.

Jusqu'à 1880 le nombre des verres d'optique est très restreint, leur composition se limitant au sable, à la soude, à la potasse et à la chaux. Entre 1880 et 1886, ce nombre augmente : on ajoute aux verres d'autres oxydes, en particulier BaO et B_2O_3 (verres de Schott).

Le progrès suivant se situe entre 1934-1947, des oxydes de terres rares rentrent dans la composition du verre; on y introduit également quelques fluorures.

Enfin, une nouvelle expansion dans le plan (n, ν) correspond à l'apparition des verres à base de sulfures, séléniures et tellurures.

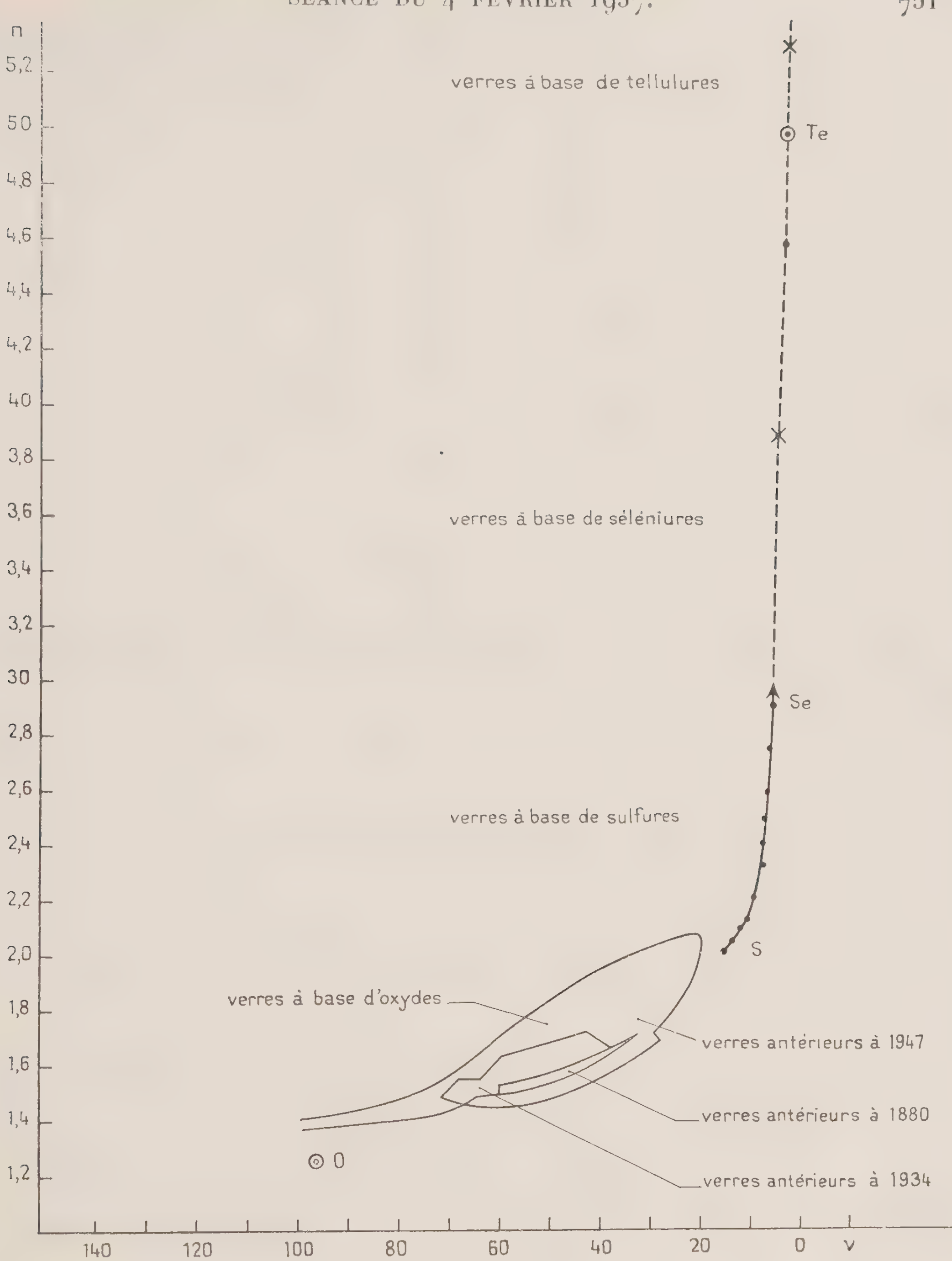
Les mesures faites dans ces nouveaux domaines se rapportent aux verres relativement simples composés d'un ou de deux genres d'atomes.

Ceci se traduit par le fait que les points correspondants sont situés dans le plan (n, ν) sur une courbe, au lieu d'être dispersés dans une portion du plan.

On peut donc d'autant plus facilement estimer les propriétés individuelles de chaque élément verrogène ([3]) : O, S, Se ou Te.

Les verres à base de sulfures et séléniures étendent l'espace (n, ν) vers les indices de réfraction n grands et les coefficients de dispersion ν faibles.

Il semble probable que les verres à base de tellurures, dont les indices de réfraction sont plus grands encore, mais dont le ν n'a pas encore été mesuré, vont continuer le progrès dans la même direction (ligne pointillée sur la figure 1) et que par exemple le verre $PbTe_2$ dont l'indice de réfraction $n = 5,3$ se placera dans le voisinage de l'endroit marqué par une petite croix.



Si l'on considère les indices de réfraction des quatre verres primaires (composés d'un seul genre d'atome) à savoir :

$n_{O\ \text{vitreux}}$: inconnu, $n_{\text{probable}} = 1,24$ ([4]),

$n_{S\ \text{vitreux}} = 1,99^8$,

$n_{Se\ \text{vitreux}} = 2,9$,

$n_{Te\ \text{vitreux}} \simeq 5$.

On constate que les indices de réfraction des verres binaires (c'est-à-dire à deux genres d'atomes) ou plus complexes, sont toujours plus élevés que les indices des verres primaires (c'est-à-dire à un genre d'atome) : l'indice de réfraction d'un verre primaire constitue la limite inférieure pour les indices de réfraction des différents verres dont il rend possible la formation.

Il semble donc que la formation des verres complexes à partir de S, Te ou Se va encore étendre la population du plan (n, ν) vers les valeurs de n élevées.

En même temps les points représentatifs vont s'étaler dans un domaine plan, au lieu de rester groupés le long d'une courbe.

Ainsi les résultats disponibles bien qu'ils soient encore peu nombreux permettent de prédire d'avance la direction générale dans laquelle l'apparition des verres complexes permettra d'élargir le domaine (n, ν) pour les verres à base des oxydes, sulfures, séléniures et tellurures.

(*) Séance du 7 janvier 1957.

(1) A. Winter, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 73; *Verres et réfractaires*, 9, 1955, p. 147.

(2) A. Winter, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3057.

(3) C'est-à-dire un élément capable de former un verre simple, appelé verre primaire, composé d'un seul genre d'atome. Les éléments verrogènes possèdent également la capacité de former des verres complexes avec certains autres éléments qui ne vitrifient pas eux-mêmes (1).

(4) A. Winter, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2931.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Diffusion inélastique des neutrons par les milieux paramagnétiques*. Note (*) de M. **Pierre-Gilles de Gennes**, présentée par M. Francis Perrin.

Le spectre en énergie des neutrons diffusés par une substance paramagnétique où existent des interactions d'échange, est calculé dans la limite des hautes températures.

1. En présence de forces d'échange, le renversement d'un spin, dans un cristal paramagnétique, demande de l'énergie; la diffusion magnétique des neutrons est inélastique (1). Les mesures du spectre des neutrons réémis, actuellement en cours sur différentes substances (2), (3) permettront donc de déduire des informations sur l'*intensité* et la *portée* des forces d'échange. Le calcul original de ces effets par Van Vleck (1) est inexact. Nous donnons ci-dessous le résultat correct pour le modèle simple que voici :

a. ions magnétiques d'une seule espèce :

b. énergie de la forme

$$\varkappa = \sum_{RR'} J_{R-R'}\, \vec{S}_R . \vec{S}_{R'} \qquad (1)$$

c. température T très supérieure au point de Curie paramagnétique Δ.

2. La section efficace magnétique vaut [réf. ([4]), éq. 19, 20]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega} = (2gr_0)^2 \frac{1}{3\pi} \frac{K_1}{K_0} \left| F(\vec{\varkappa}) \right|^2 \sum_R \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i(\vec{\varkappa}.\vec{R} - \omega t)} \langle \vec{S}_0(0)\, \vec{S}_R(t) \rangle \tag{2}$$

On introduit les fonctions

$$\gamma_R(t) = \langle \vec{S}_0(0)\, \vec{S}_R(t) \rangle,$$

$$P_\varkappa(\omega) = \sum_R \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i(\vec{\varkappa}.\vec{R} - \omega t)}\, \gamma_R(t),$$

$$\gamma_R^{(2n)} = \frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \gamma_R(t).$$

Les $\gamma_R(t)$ satisfont aux relations

$$\sum_R \gamma_R(t) = \sum_R \gamma_R(0), \tag{3}$$

$$\gamma_R(0) = S(S+1)\,\delta_{R,0} \qquad (T \gg \Delta). \tag{4}$$

Dans (2), le comportement statistique du diffuseur n'apparaît que par $P_\varkappa(\omega)$. Il est pratique d'étudier cette fonction par l'intermédiaire de ses moments

$$\langle \omega^{2n} \rangle_\varkappa = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, \omega^{2n} P_\varkappa(\omega)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, P_\varkappa(\omega)} \tag{5}$$

$$= (-)^n [S(S+1)]^{-1} \sum_R e^{i\vec{\varkappa}.\vec{R}}\, \gamma_R^{(2n)}(0).$$

Les quantités $\gamma_R^{(2n)}(0)$ se déduisent des équations du mouvement

$$\frac{d}{dt}\vec{S}_R = \frac{2}{\hbar} \sum_{R'} J_{R-R'}\, \vec{S}_R \wedge \vec{S}_{R'} \tag{6}$$

et des valeurs moyennes

$$\langle S_R^x(0)\, S_{R'}^x(0) \rangle = \frac{1}{3} S(S+1)\,\delta_{R,R'}, \qquad \ldots \tag{7}$$

On voit, grâce à (3), que $\langle \omega^{2n} \rangle_\varkappa$ tend vers zéro pour $\varkappa \to 0$.

Le calcul déjà cité de Van Vleck ([4]) supposait à tort que $\gamma_R(t) \equiv 0$ pour $R \neq 0$, et donnait

$$\langle \omega^{2n} \rangle_\varkappa = (-)^n \gamma_0^{(2n)}(0).$$

En fait, il est clair, sur (3) par exemple, que l'on n'a pas le droit de négliger, même à très haute température, les corrélations de deux spins différents à des temps différents.

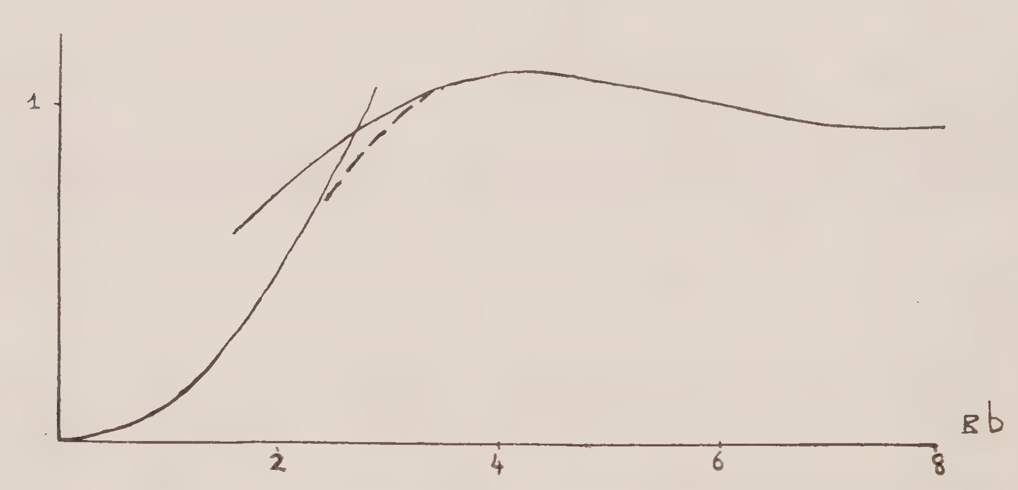
3. Pour un polycristal, et des interactions entre premiers voisins seulement,

on trouve

(8) $$\langle \omega^2 \rangle_\varkappa = S(S+1)\left(\frac{2J}{\hbar}\right)^2 \frac{2z}{3}\left(1 - \frac{\sin \varkappa b}{\varkappa b}\right),$$

(9) $$\langle \omega^4 \rangle_\varkappa = S^2(S+1)^2\left(\frac{2J}{\hbar}\right)^4 \left[\left(\frac{224}{3} + \frac{2}{S(S+1)}\right)\left(1 - \frac{\sin \varkappa b}{\varkappa b}\right) - 16 \times \left(1 - \frac{\sin \varkappa b\sqrt{2}}{\varkappa b\sqrt{2}}\right) - 4\left(1 - \frac{\sin 2\varkappa b}{2\varkappa b}\right)\right]$$

(z désigne le nombre de voisins d'un spin, et b la distance entre voisins). Dans (9) on a admis un réseau cubique simple pour les ions magnétiques.



Pour $\varkappa b \gtrsim \pi$ la forme de la fonction $P_\varkappa(\omega)$ est approximativement gaussienne :

(10) $$P_\varkappa(\omega) = \left(\frac{2\pi}{\langle \omega^2 \rangle_\varkappa}\right)^{\frac{1}{2}} \exp \frac{-\omega^2}{2\langle \omega^2 \rangle_\varkappa}.$$

Pour $\varkappa b \ll \pi$, $P_\varkappa(\omega)$ peut être évalué directement :

(11) $$\begin{cases} P_\varkappa(\omega) = \dfrac{2\Lambda_1 \varkappa^2}{\Lambda_1^2 \varkappa^4 + \omega^2} & |\omega| < \omega_c, \\ & |\omega| > \omega_c, \end{cases}$$

Λ_1 est un coefficient de diffusion, qui vaut ([5])

(12) $$\Lambda_1 = f[zS(S+1)]^{\frac{1}{2}} \frac{b^2}{6}\left(\frac{2J}{\hbar}\right).$$

En outre, pour un réseau cubique simple, $f \simeq 3/4$ et

$$\omega_c \simeq 2,6[S(S+1)]^{\frac{1}{2}} \frac{2J}{\hbar}.$$

La « demi-largeur » de la distribution $P_\varkappa(\omega)$, définie par $P_\varkappa(\Gamma_\varkappa) = 1/2\, P_\varkappa(0)$, peut se déduire de (10) et (11). Elle est représentée sur la figure en fonction de $\varkappa b$ (avec une partie interpolée, en traits discontinus).

(*) Séance du 28 janvier 1957.

(1) *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 924.

(2) BROCKHOUSE (Rapport non publié).

(3) GALULA, JACROT, MANGIN (Communication privée).

(4) VAN HOVE, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1374.

(5) DE GENNES (Rapport C. E. N. S. P. M. n° 199).

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Préparation et propriétés électriques des couches minces de bismuth.* Note de MM. **ANTOINE COLOMBANI** et **PIERRE HUET**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le premier but de ce travail entrepris sur des lames minces de bismuth, obtenues par évaporation thermique, a consisté d'abord à obtenir des dépôts stables sous un vide élevé (pompe à diffusion d'huile Apiézon C et air liquide), puis à recuire ces dépôts jusqu'à *fusion sous vide*, et à déterminer leurs propriétés électriques et électromagnétiques (effet Hall et magnétorésistance).

Très brièvement les premiers résultats essentiels sont les suivants :

1° *Évolutions spontanées à la température ambiante des dépôts sur silice polie optiquement* (*fig.* 1).

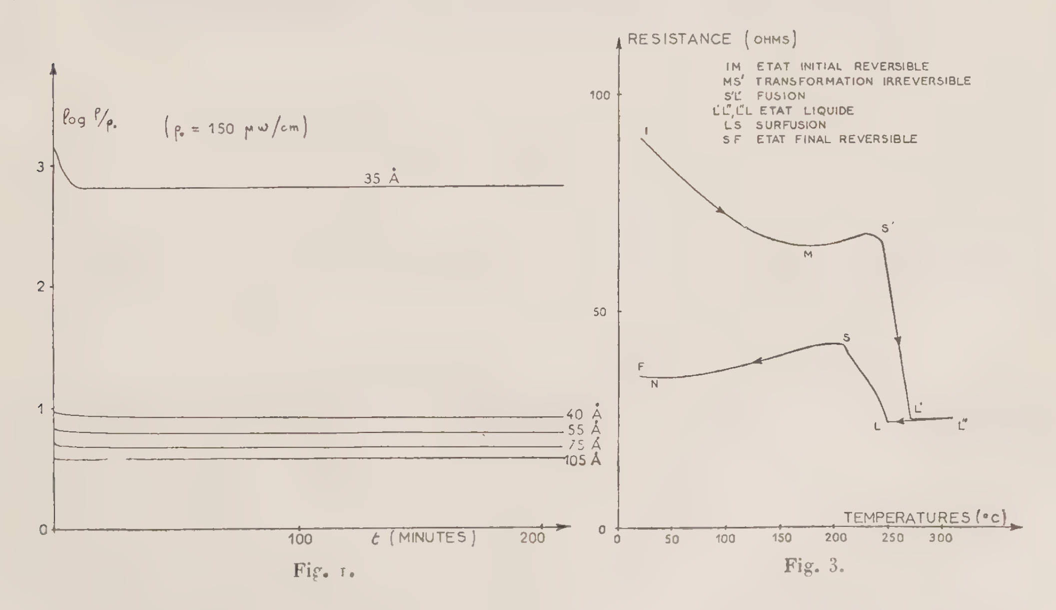


Fig. 1.

Fig. 3.

Toutes les évolutions spontanées de la résistance électrique se traduisent par une diminution de celle-ci jusqu'à une valeur stable qui se conserve

en présence d'air. L'évolution devient négligeable lorsque l'épaisseur dépasse 100 Å. Les dépôts sont continus et au-dessus de 100 Å présentent une résistivité constante : 540.10^{-2} Ω/cm. Les épaisseurs sont déterminées par pesée (*fig.* 2).

2° Cela étant, si les recuits sont limités à 220° C on observe une décroissance réversible de la résistance en fonction de la température. Quelle que soit l'épaisseur de la lame le coefficient de température est toujours négatif et reproductible. Mais la tension de Hall, quoique rigoureusement proportionnelle au champ (0 à 35 000 Oe) perpendiculaire au plan de la lame et à l'intensité (0 à 100 mA), présente des valeurs différentes pour des lames de même épaisseur.

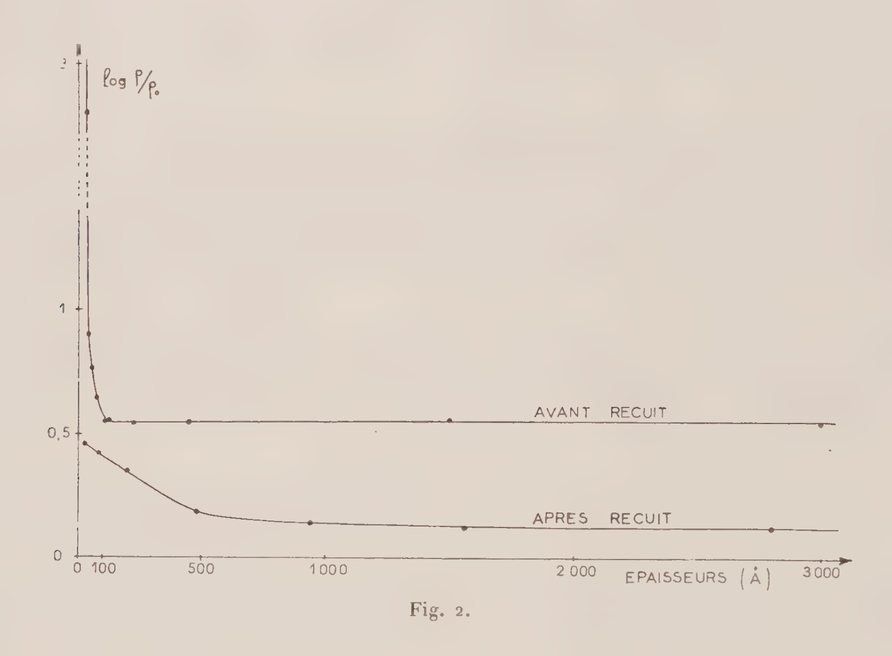


Fig. 2.

La magnétorésistance dans les mêmes conditions est plus faible que dans le métal usuel et croît avec le champ et l'épaisseur du dépôt de 0,1 à 3 % entre 50 et 3 000 Å.

3° Pour obtenir des résultats reproductibles nous avons recuit les lames à une température aussi élevée que possible pour « fixer » son état cristallin. Malheureusement la tension superficielle du bismuth provoque une rupture du dépôt à 230°. Quel que soit son support (silice, SiO, pyrex, mica, F_2Mg), ou le gaz inerte mis en présence du bismuth pendant le recuit, celui-ci se rassemble en gouttelettes et sa résistance électrique devient infinie.

Pour annihiler ce phénomène et placer les deux faces du dépôt de bismuth dans le même état d'énergie superficielle, nous l'avons évaporé entre deux couches d'oxyde Bi_2O_3 dont la résistivité est infinie jusqu'à 370°, température de réduction. Du fait de la miscibilité partielle de l'oxyde et de son

métal la tension superficielle de chaque côté de la lame se trouve presque annulée et il nous a été possible de recuire les dépôts jusqu'à 350° C au-delà du point de fusion du bismuth qui se situe à 270° C.

On voit sur la partie droite du cliché (*fig.* 4) une lame de bismuth déposée directement sur silice. A la fusion le métal s'est rassemblé en gouttelettes. Dans la partie gauche au contraire la lame recuite entre deux couches d'oxyde est encore continue après avoir été fondue jusqu'à 320° C.

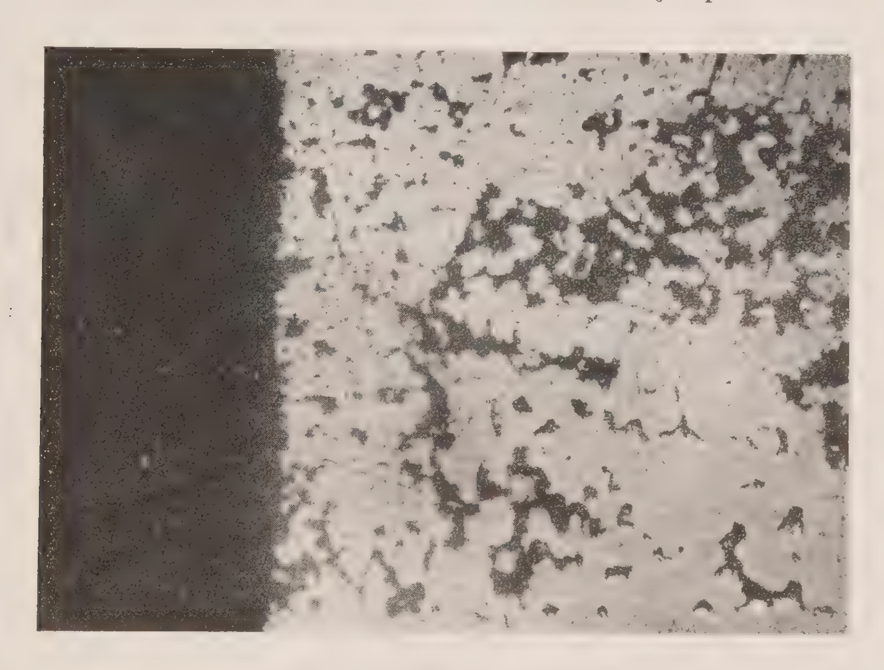


Fig. 4.

A notre connaissance c'est la première fois, dans la technique des couches minces, que la température de fusion est dépassée sans rupture du dépôt.

Les courbes des figures 1, 2, 3 ont été tracées en tenant compte de l'influence de la couche d'oxyde sur le métal pendant le recuit. Une légère oxydation de celui-ci produit une diminution de son épaisseur que nous avons évaluée.

Jusqu'à 180° C les recuits déterminent une évolution de la résistivité réversible et identique pour deux lames de même épaisseur, déposées, soit directement sur un support, soit entre couches d'oxyde. Au-delà les phénomènes sont plus complexes quoique reproductibles.

Par refroidissement les courbes de résistivité sont parfaitement réversibles entre 20 et 320° C quelle que soit l'épaisseur. Au-dessus de 2 000 Å on retrouve la courbe de Kapitza (*fig.* 3). En particulier le rapport des résistivités à l'état solide et liquide, au point de fusion, est voisin de 2,5, valeur signalée par Kapitza et les chimistes pour le métal usuel.

Au-dessus de 500 Å la résistivité finale vaut 1,3 fois celle du bismuth évaporé (pureté supérieure à 99,99 %).

La magnétorésistance et la constante de Hall sont du même ordre de grandeur que pour le métal usuel. Si l'on tient compte de la possibilité de réalisation de faibles épaisseurs, de résistance quelconque, ces résultats permettent d'envisager des applications intéressantes.

ÉTAT LIQUIDE. — *Sur la structure « lacunaire » des fluorures fondus.*

Note de M. **Jerzy Zarzycki**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'analyse des courbes de distribution radiale des fluorures LiF, NaF et KF *fondus* montre que ces sels présentent à l'état liquide une structure essentiellement *lacunaire*.

Grâce à la chambre de diffraction X haute température décrite précédemment [1], [2] nous avons pu étudier à l'état liquide les fluorures LiF, NaF et KF.

Nous donnons à titre d'exemple le spectre de diffraction X du fluorure

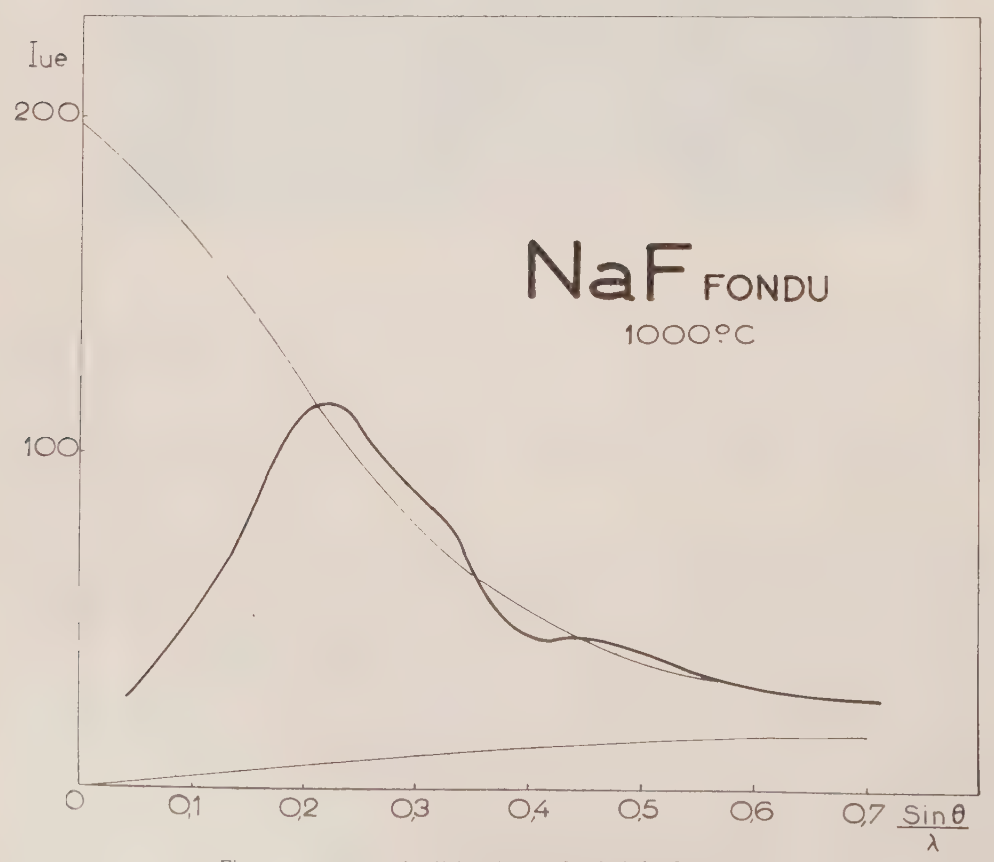


Fig. 1. — Spectre de diffraction X de NaF fondu à 1000° C.

de sodium fondu à 1000 C° (*fig.* 1) et la courbe de distribution radiale correspondante (*fig.* 2), déduite de ce spectre par la transformée radiale de Fourier.

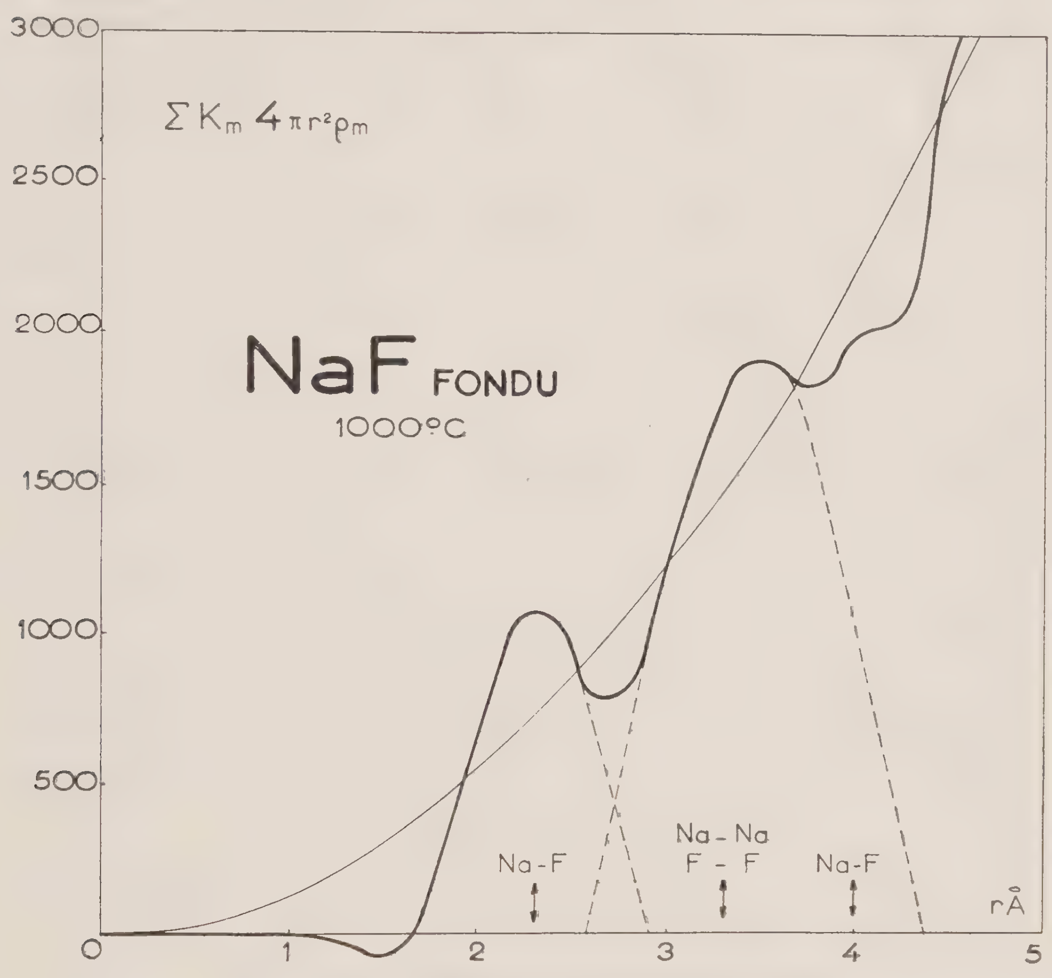


Fig. 2. — Courbe de distribution radiale de NaF fondu à 1 000° C.

D'une manière générale, l'analyse des courbes de distribution radiale des fluorures fondus conduit aux deux constatations fondamentales suivantes :

1° On retrouve à l'état liquide la *suite* des premières distances interatomiques du cristal;

2° Les nombres de coordination à l'état liquide sont notablement *inférieurs* aux nombres de coordination à l'état cristallin.

Ainsi, par exemple, n désignant le premier nombre de coordination, on trouve :

$n = 3,7$ pour LiF fondu à 860° C,
$n = 4,1$ » NaF » 1 000° C,
$n = 4,9$ » KF » 870° C,

contre $n = 6$, pour les mêmes fluorures cristallisés.

L'ensemble de ces deux constatations suffit pour prouver la *structure lacunaire* des fluorures fondus :

Dans le liquide l'ordre à *courte distance* est le même que celui dans le cristal, mais le nombre moyen d'ions voisins immédiats d'un ion donné est plus faible, il y a formation de « trous ».

On voit en même temps la raison du très fort accroissement de volume lors de la fusion de ces sels. Cette expansion représente la part des lacunes dans le « réseau » liquide.

Une étude plus détaillée sera publiée incessamment.

(1) J. Zarzycki, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 480.
(2) J. Zarzycki, *J. Phys. Rad.* (Suppl. *Phys. Appl.*), 17, 1956, p. 44 A.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur un électrolyseur d'eau lourde pour la production de deuterium à l'usage des accélérateurs.* Note (*) de MM. **Alexandre Reznik**, **Guy Laforgerie** et **Guy Dupré**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Étude et réalisation d'un électrolyseur dont le principe est celui d'une résistance électrolytique variant en fonction de la quantité et du débit de gaz exigés.

Dans les différents électrolyseurs, analogues à celui qui était jusqu'alors en fonctionnement au cyclotron du Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France, la résistance électrolytique demeurait constante (à température fixe). L'intensité du courant ne variait donc qu'en fonction de la température, d'où élévations de température et d'intensité de plus en plus grandes, chacune entraînant l'autre. Ces conditions obligeaient à diminuer l'intensité afin de maintenir la température à une valeur acceptable, ce qui avait pour effet de diminuer le débit de production. Le débit de consommation restant constant, il se produisait une dépression dans le réservoir à deuterium puis, inévitablement, un passage d'oxygène dans le deuterium.

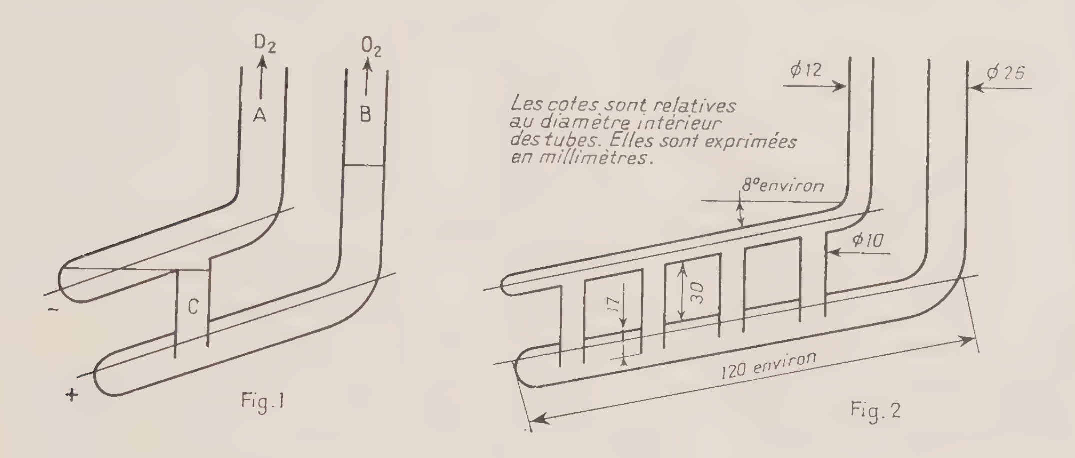
Nous donnons ci-dessous la description d'un appareil que nous avons conçu, et qui fonctionne actuellement. La description d'un appareil fondé sur ce principe, de réalisation plus complexe et pouvant présenter certains inconvénients dus aux matériaux employés a été étudiée pour le cyclotron du National Physical Laboratory de Pretoria.

Description de l'appareil. — *a. Élément de base* (*fig.* 1). — Deux électrodes sont tendues dans les tubes en Pyrex A et B. En B, l'anode est placée au-dessus de l'orifice du tube C. L'aspiration de deuterium en A fait monter le niveau jusqu'à atteindre la cathode. L'électrolyse se produit.

L'interruption de l'électrolyse s'effectue par discontinuité du milieu

liquide sans étincelle de rupture, les électrodes restant immergées (au moins partiellement pour ce qui concerne la cathode).

b. Appareil complet (*fig.* 2). — En fait, quatre tubes C ont été placés, qui permettent de faire varier l'intensité du courant suivant le nombre de tubes en service.



Il suffit de régler l'intensité du courant à une valeur nettement supérieure à celle d'utilisation pour une consommation maximum donnée, les quatre tubes C étant en service, pour obtenir un état d'équilibre quelle que soit la quantité de gaz aspiré.

Nous disposons ainsi d'une régulation ne faisant intervenir aucun système annexe, et qui offre un maximum de sécurité.

Nombre de tubes en service.	Intensité totale absorbée par l'électrolyseur (A).	Tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur (V).	Puissance absorbée (W).
4	1,7	6,35	10,8
3	1,4	6,6	9,2
2	1,1	6,85	7,5
1	0,65	7,2	4,7

Nature de l'électrolyte. — Dans les différents types d'électrolyseurs que nous utilisions jusqu'alors, l'électrolyte était de la soude NaOD. Or les courbes de résistivités de la soude et de l'acide sulfurique en fonction de la concentration, démontrent l'avantage de l'acide : sa résistivité est plus faible (moitié de celle de la soude) et varie moins en fonction de la concentration.

Nous fonctionnons avec une solution à 25 g d'acide pour 100 g de solution correspondant à une résistivité de 1,5 $\Omega/\text{cm}/\text{cm}^2$ environ (à 18° C).

Lorsque le niveau du liquide arrive à la limite d'utilisation, c'est-à-dire lorsqu'il est nécessaire de rajouter de l'eau lourde, la concentration a

augmenté, et la résistivité est équivalente à celle de la concentration initiale après être passée par un minimum de 1,4 Ω/cm/cm².

La résistivité décroît avec la température, pour n'atteindre seulement que 1, Ω/cm/cm² à 40° C. Donc, plus l'électrolyseur fonctionne et plus il peut fournir de gaz.

Avec une température initiale de 20°, et une intensité de 1,6 A, la température s'équilibre à moins de 38°, après 5 h de fonctionnement environ.

L'électrolyte SO_4D_2 a été préparé par le service de Chimie du Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France, à partir de SO_3 et d'eau lourde.

Dimensions des éléments. — Les cotes de l'électrolyseur ont été déterminées de façon à obtenir un compromis entre les facteurs suivants :

— facilité d'exécution;

— ne pas immobiliser une trop grande quantité d'eau lourde;

— assurer un refroidissement convenable.

Alimentation. — L'électrolyseur nécessite une tension de fonctionnement de l'ordre de 7 V ayant une résistance petite devant celle de l'électrolyseur. Au cas où l'on utilise comme source de tension un transformateur et un redresseur en pont, il faut une impédance aussi faible que possible. Dans ce cas, plusieurs prises au secondaire du transformateur (de 8 à 10 V) permettent d'ajuster la tension, donc l'intension d'électrolyse, suivant les conditions de travail exigées.

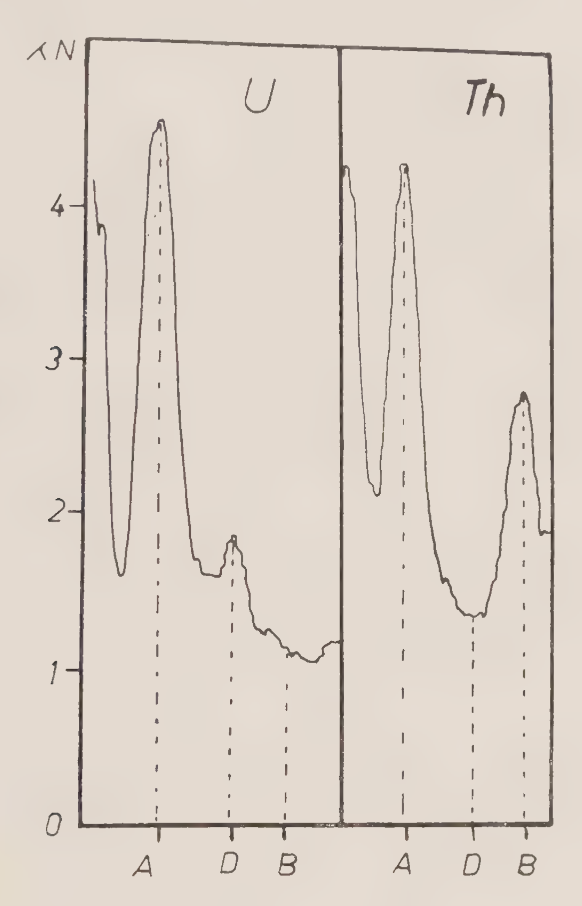
Cet appareil, en service depuis plus d'un an, nous donne toute satisfaction.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

RADIOACTIVITÉ. — *Dosage de l'uranium et du thorium par la spectrométrie γ.* Note (*) de M. **Paul Keller**, transmise par M. Charles Maurain.

Les rayons γ émis par la famille de l'uranium et du thoruim sont presque uniquement dus aux corps formant les dépôts actifs. Cependant quelques rayons γ de faible énergie sont émis par Ux_1 et I_0 de la famille de l'uranium et par MTh_2 et RTh de la famille du thorium. L'enregistrement du spectre γ des faibles énergies à l'aide d'un spectromètre à scintillations permet de mettre en évidence les raies de ces premiers corps de la suite des désintégrations qui apparaissent nettement malgré le grand nombre de rayons γ situés dans la même région et qui sont dus essentiellement aux émetteurs γ des dépots actifs des deux familles. La considération des pics de I_0 et RTh, ainsi que ceux dus au dépôts d'énergies comprises entre 0 et 300 keV, permet de déterminer la concentration en U et Th, même lorsque l'équilibre radioactif n'est pas atteint

dans l'échantillon étudié. Il suffit que le rapport UI/I_0 soit constant. Pour les minéraux n'ayant subi aucun traitement chimique, on peut admettre sans grande erreur que ce rapport est constant; quant au Th et à ses descendants la condition d'équilibre se trouve toujours réalisée et par conséquent la méthode s'applique sans restriction dans tous les cas rencontrés dans la nature.



La figure 1 montre la différence existant entre les spectres de la famille de l'uranium et celle du thorium pour les γ d'énergies de 0 à 300 keV. On y remarque plusieurs pics correspondant à

I_0 — RTh en A (0,09 MeV); Ra en D (0,19 MeV);
ThB en B (0,240 MeV).

1. Échantillon ne contenant que de l'uranium. — Supposons que nous ayons inscrit le spectre de l'échantillon d'uranium pour une largeur de canal donnée et considérons les deux points A et B. En A désignons par :

Du, le nombre de γ enregistrés et émis de UI à Ra;

Dr, le nombre de γ enregistrés et émis par le dépôt.

On a

$$C_A = Du + Dr = Du(1 + d).$$

en posant $Du/Dr = d =$ const., pour un échantillon en équilibre. De même en B :

$$C'_B = Eu + Er = Er, \qquad Eu = 0.$$

1° U *en équilibre avec ses descendants.* — La quantité d'uranium U est définie par

(1) $$U = k_A C_A = k_B C_B,$$

k_A et k_B sont des constantes expérimentales.

2° U *non en équilibre avec ses descendants.* — Dans ce cas la contribution de Dr et de Er en A et B a diminué d'une fraction p,

$$C'_A = Du(1 + pd), \qquad C'_B = pEr.$$

En éliminant p et en introduisant les équivalents en uranium U'_A et U'_B en A et B, on a

(2) $$U = U'_A(1 + d) - U'_B d.$$

2. Échantillon ne contenant que du thorium. — Ici il n'y a à considérer que le cas d'équilibre radioactif comme nous l'avons déjà dit :

(3) $$Th = l_A F_A = l_B F_B,$$

F_A et F_B sont les nombres de γ enregistrés en A et B, l_A et l_B des constantes expérimentales.

3. Échantillon renfermant á la fois U et Th. — 1° U *en équilibre.* — On a

$$C''_A = Du(1 + d) + F_A, \qquad C''_B = Er + F_B.$$

La résolution de ces deux équations conduit à

(4) $$U = U''_A(1 + H) - U''_B H, \qquad \text{avec} \quad H = \frac{1}{\frac{k_B}{k_A}\frac{l_A}{l_B} - 1}.$$

(5) $$T = \frac{U''_A - U''_B}{Q}, \qquad Q = \frac{k_A}{l_A} - \frac{k_B}{l_B}.$$

2° U *non en équilibre.* — On a

$$C'''_A = Du(1 + pd) + F_A, \qquad C'''_B = pEr + F_B;$$

d'où

$$U = U''_A(1 + d) - U''_B d - \mathrm{Th}K.$$

avec

$$K = d\frac{k_B}{l_B} - \frac{k_A}{l_A}(1 + d).$$

Cette formule est générale et permet de calculer U après avoir déterminé Th par (5). Dans certains cas particuliers, il est préférable de considérer les points B et D pour la détermination de Th et de U lorsque celui-ci est en équilibre. De même l'emploi des points A et D est recommandé pour la détermi-

nation des concentrations faibles en uranium. Ces considérations seront développées dans une publication ultérieure qui comprendra également des exemples d'analyses et les déterminations des différentes constantes en fonction de la largeur de bande utilisée. La précision des valeurs de U et Th dépend du rapport U/Th et des concentrations respectives; elle est de l'ordre de 3 à 4 % en moyenne.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observation d'un changement de phase isotherme du titane à haute température.* Note de Mme **Micheline Sorel-Sternberg**, présentée par M. Louis de Broglie.

Après l'enregistrement cinématographique de la croissance des cristaux de titane, dans le microscope électronique à émission, nous avons pu par la même méthode suivre un changement de phase isotherme de ce métal à haute température.

Sur des échantillons de titane commercial (contenant moins de 0,2 % d'oxygène), de 5 mm de diamètre et de 0,3 mm d'épaisseur, nous avons obtenu des cristaux uniques : les passages successifs du titane de la phase β ($\theta° > 880°$) à la phase α et de nouveau à la phase β, permettent à un seul cristal de se développer grâce à une contrainte induite au passage au point de transformation.

Lorsque cet état est obtenu, nous maintenons l'échantillon à une température constante pendant toute l'observation, à 1200°. Au bout d'un certain temps variant avec la qualité du vide, une précipitation apparaît en un point de la surface et s'étend peu à peu sur tout le cristal, ce sont des plaquettes allongées qui progressent en longueur et en épaisseur au cours de l'observation; l'allongement des plaquettes se fait suivant deux directions seulement dont l'angle est constant pour un cristal observé mais varie entre 80° et 90° d'un cristal à l'autre; le précipité envahit tout le cristal après 10 mn ou 3 h suivant que le vide est de 5.10^{-4} ou de 5.10^{-5} mm de mercure.

Grâce au film permettant de faire un enregistrement à la cadence lente d'une vue par seconde, l'expansion longitudinale et transversale de ce précipité a pu être suivie. Le dépouillement du film permet d'évaluer une vitesse moyenne de croissance des plaquettes et de décomposer le phénomène, alors qu'une simple observation visuelle ne pouvait rendre compte des différents stades de la précipitation : tout d'abord les aiguilles s'étendent longitudinalement sur toute la surface, puis lorsqu'elles se touchent se mettent à croître transversalement.

Le chauffage du titane se fait dans le microscope électronique dans un vide de 5.10^{-5} à 5.10^{-4} mm de mercure. Pour une pression résiduelle de 5.10^{-5} mm, le précipité apparaît après un chauffage de 1 h et croît à raison de 0,01 mm/s, longitudinalement et de 0,002 mm/s, transversalement; avec une pression de 5.10^{-4} mm de mercure la précipitation est beaucoup plus rapide que précédemment : les vitesses moyennes sont 0,1 mm/s en longueur et 0,002 mm/s en épaisseur.

L'influence du vide sur le phénomène observé nous a permis de donner une interprétation de la précipitation : le titane a la propriété, à haute température d'absorber très facilement les gaz tels qu'oxygène et azote, gaz qui se trouvent dans le microscope électronique.

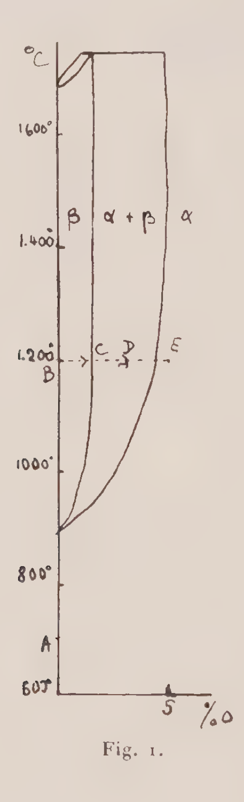
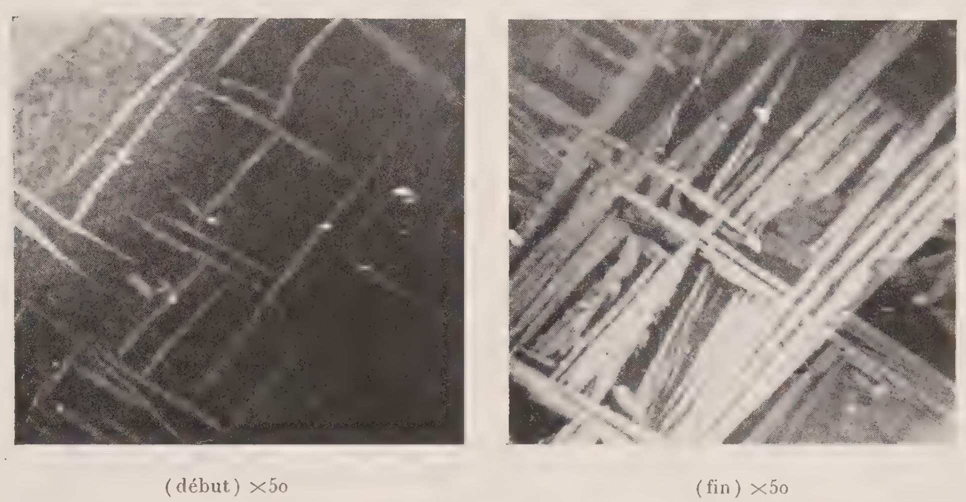


Fig. 1.

Pour décrire l'expérience, nous nous reportons au diagramme d'équilibre à pression constante, Ti-O. Sur le diagramme, le point figuratif se déplace de A à B, pendant le passage $\alpha \rightarrow \beta$ et sur une horizontale BCDE pendant l'observation isotherme; la teneur du titane en gaz oxygène augmente lorsque le métal est maintenu à haute température (BC), le point figuratif se déplace vers la droite du diagramme et franchit la limite $\beta/(\alpha + \beta)$: il y a précipitation de la phase α sous forme d'aiguilles dans les cristaux β; le point arrive en E à la fin de l'observation, où toute la phase α envahit le cristal.

Les deux photographies montrent un aspect du précipité en début et fin d'expérience.

La formation progressive du précipité ne permet pas en toute rigueur d'éliminer la perspective d'une transformation martensitique. En effet,



(début) ×50 (fin) ×50

Fig. 2. — Aspect de la précipitation : nous avons pu suivre la croissance continue, grâce au film, pendant 1 h.

l'apport de l'oxygène nécessaire est limité par la fréquence des chocs moléculaires; on trouve en supposant adsorbées toutes les molécules qui frappent la surface, une durée de transformation totale en α de x heures, où $x = kp$, ce qui indique une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-6} mm, dans le cas d'une pression totale de 5.10^{-5} mm.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence, pour l'oxyde de zinc, de plusieurs mécanismes distincts d'absorption dipolaire Debye.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Blanchard**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous nous proposons de montrer que les difficultés rencontrées jusqu'ici dans l'interprétation de l'absorption dipolaire Debye de l'oxyde de zinc [1] sont dues à ce que l'on ignorait l'existence d'au moins cinq mécanismes distincts (résultant notamment du traitement thermique, de la présence de traces d'eau ou de cations), mécanismes dont le détail sera publié ultérieurement.

1. ZnO *sans impureté, traité à moins de* 1000°C (*fig.* 1). — L'oxyde de zinc « pur » industriel utilisé (V. M. A.) est à l'état de poudre. L'absorption hertzienne est, ici, mesurée sous vide au-dessus de 273°K. On observe une bande Debye superposée à la conductibilité par porteurs libres. L'énergie d'activation U apparaît indépendante de la température de traitement dans tout l'intervalle compris entre 100 et 900°C : *U est de l'ordre de* 1 eV. Des

niveaux d'énergie du même ordre de grandeur ont été signalés (mesures de conductivité) par Jander et Stamn, Baumbach et Wagner, Harrison [2], [3], [4]. Précisons que le « vieillissement » du produit amène une baisse de U.

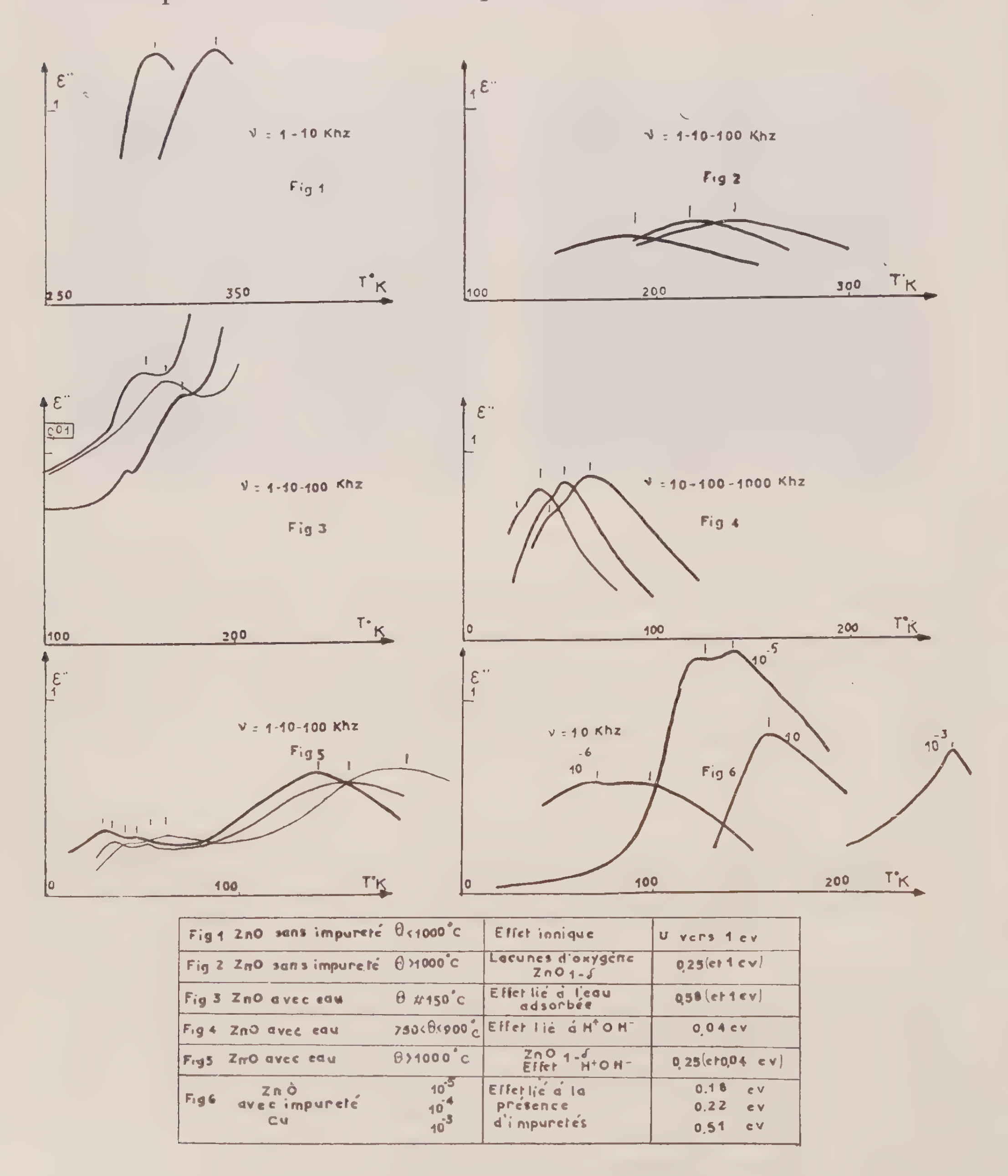


Fig 1 ZnO sans impureté $\theta < 1000°C$	Effet ionique	U vers 1 ev
Fig 2 ZnO sans impureté $\theta > 1000°C$	Lacunes d'oxygène $ZnO_{1-\delta}$	0,25 (et 1 ev)
Fig 3 ZnO avec eau $\theta \approx 150°C$	Effet lié à l'eau adsorbée	0,58 (et 1 ev)
Fig 4 ZnO avec eau $750 < \theta < 900°C$	Effet lié à H^+OH^-	0,04 ev
Fig 5 ZnO avec eau $\theta > 1000°C$	$ZnO_{1-\delta}$ Effet H^+OH^-	0,25 (et 0,04 ev)
Fig 6 ZnO avec impureté Cu 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3}	Effet lié à la présence d'impuretés	0.18 ev 0.22 ev 0.51 ev

L'effet pourrait être dû à un mécanisme d'origine ionique lié à des vacances d'anions et de cations à la surface (état lacunaire intervenant dans la catalyse).

2. ZnO *sans impureté traité à plus de* 1000° C (*fig.* 2). — L'oxyde de zinc

traité à des températures supérieures à 1000° C présente une structure lacunaire $ZnO_{1-\delta}$ due au départ d'oxygène (1), (2), (3), (4). Cet effet se manifeste dans le domaine hertzien par l'existence d'une bande *correspondant à* $U = 0,25 \pm 0,05$ eV dont l'intensité dépend de la température. L'absorption correspondant à 1 eV persiste également (non représentée sur la figure 2).

3. ZnO *en présence d'eau; influence du traitement thermique* (*fig.* 3, 4 et 5). — 1° La poudre est imbibée d'eau bidistillée, séchée à l'étuve à 150° C; elle présente une absorption Debye de *très faible intensité* (*fig.* 3). Les résultats sont similaires si l'oxyde est placé dans une atmosphère à humidité relative élevée. L'énergie d'activation U *est de l'ordre de* 0,58 eV. L'effet paraît lié à la présence d'eau adsorbée à la surface de l'oxyde. On observe en outre la bande correspondant à 1 eV (non représentée sur la figure 3).

2° L'échantillon humidifié est traité à une température comprise entre 750 et 900° C environ (5). On observe une absorption intense située à moins de 100° K (6) (*fig.* 4). L'énergie d'activation U est faible, *de l'ordre de* 0,04 eV. Cette valeur est à rapprocher de celle obtenue par des mesures de conductivité par Lander et Thomas (7) : 0,04 eV pour ZnO traité en atmosphère d'hydrogène (ces auteurs attribuent ce niveau au groupement hydroxyle formé par combinaison de l'hydrogène avec un ion oxygène).

Signalons que la dissociation partielle de l'eau en ses éléments commence vers 1000-1200° C en l'absence de catalyseur; mais la présence de l'oxyde pourrait peut-être favoriser la dissociation à plus basse température.

3° *Au-delà de* $\Theta = 1000°$ C la bande correspondant à 0,04 eV existe toujours, bien qu'un peu affaiblie. La figure 5 se rapporte à un oxyde humidifié traité à 1100° C; il y a deux composantes à basse température (0,04 eV) et une bande correspondant à 0,25 eV qui a vraisemblablement la même origine que celle invoquée au paragraphe 2 : lacunes créées par le départ d'oxygène.

4. ZnO *contenant des cations étrangers* (*fig.* 6). — Dans un travail antérieur (8) nous avons souligné l'influence considérable de traces d'impuretés (Cu, Zn, etc.) dans l'oxyde de zinc traité vers 850° C. Ces résultats nous permettaient de distinguer les mécanismes $ZnO_{1-\delta}(X)$ et $ZnO(X)$. L'introduction d'impureté en quantités croissantes favorise la formation de niveaux d'énergie plus élevés : l'énergie passe de 0,18 à 0,50 eV lorsque la concentration varie de 10^{-5} à 10^{-3}.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

(1) M. Freymann et R. Freymann, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 589; 14, 1953, p. 203; 17, 1956, p. 806.

(2) W. Jander et W. Stamm, *Z. anorg. chem.*, B 199, 1931, p. 164.

(3) H. H. Baumbach et C. Wagner, *Z. Physik. chem.*, 32, 1933, p. 199.

(4) S. S. Harrison, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 52.

(5) Des expériences ont été tentées pour des températures comprises entre 150 et 750° C.

Les résultats restent à préciser : on décèle des bandes mal définies au voisinage de 200° K et une évolution très rapide des produits.

En outre pour tous les produits étudiés il apparaît un phénomène parasite n'appartenant pas au type Debye : vers 270° K pics sur ε' et ε'', dus vraisemblablement à l'eau orientée à la surface ; cet effet a déjà été signalé pour d'autres poudres (M. Freymann et R. Freymann, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 165.

(6) J. J. Lander et D. G. Thomas, *Colloque Garmisch*, septembre 1956.

(7) M.-L. Blanchard, J. Le Bot et H. Corneteau, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 451.

(8) B. Hagène, H. Corneteau et M.-L. Blanchard, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 450 et 17, 1956, p. 806.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à la préparation et à l'identification par spectroscopie Raman des trois chlorobromoiodures de silicium IV*. Note (*) de Mme **Marie-Berthe Delhaye-Buisset**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'action du gaz bromhydrique sur $SiCl_3I$ donne des mélanges complexes dans lesquels la spectroscopie Raman permet d'identifier les trois chlorobromoiodures de silicium.

L'attaque du $SiCl_3I$ par du gaz bromhydrique a été réalisée vers 500° en présence de porcelaine poreuse. La condensation des vapeurs dans de la glace donne des liquides dont on fait le spectre Raman après décoloration par du cuivre en tube scellé.

La connaissance des spectres Raman des chlorobromures, chloroiodures et bromoiodures de Si permet d'identifier ces molécules dans les mélanges obtenus. Toutes cesmolécules pentatomiques tétraédriques présentent une raie de valence ν_1 caractéristique, qui est fortement polarisée. En substituant un halogène de masse atomique plus élevée à un autre, la masse de la molécule croît, la fréquence diminue, les raies (en particulier ν_1) se rapprochent de l'excitatrice. On peut ainsi prévoir la place des fréquences ν_1 des nouvelles molécules relativement à celles des molécules voisines connues. Effectivement, des fréquences nouvelles apparaissent : 240, 263 et 298 cm^{-1}, correspondant aux trois chlorobromoiodures. Nous attribuons la fréquence 240 à $SiClBrI_2$ car elle est située entre les fréquences 276 de $SiCl_2I_2$ et 205 de $SiBr_2I_2$; de même la fréquence 263 située entre 288 de $SiClBr_3$ et 225 de $SiIBr_3$ est attribuée à $SiClBr_2I$; et la fréquence 298 est attribuée à $SiCl_2BrI$, elle est en effet située entre 326 de $SiCl_2Br_2$ et 276 de $SiCl_2I_2$. Dans la région où apparaissent les nouvelles fréquences, il n'y a pas, pour toutes les molécules envisagées de fréquences de déformation δ car elles se situent entre 63 cm^{-1} ($\delta_{1,2}$ de SiI_4) et 221 cm^{-1} ($\delta_{3,4,5}$ de $SiCl_4$) ; il n'y a pas de fréquences de valence autres que ν_1 dans cette région car elles se situent entre 405 cm^{-1} ($\nu_{2,3,4}$ de SiI_4) et 610 cm^{-1} ($\nu_{2,3,4}$ de $SiCl_4$).

Le tableau montre les fréquenees ν_1 des chlorobromures, des chloroiodures et des bromoiodures de Si, ainsi que les fréquences des nouvelles molécules.

Un premier essai de fractionnement par distillation a été effectué. L'enregistrement du spectre Raman des produits de tête ($t < 114°$) met en évidence la fréquence : 298 cm^{-1} de $SiCl_2BrI$; on y observe également les fréquences de $SiClBr_3$, $SiCl_2Br_2$, $SiCl_3I$ et $SiCl_3Br$.

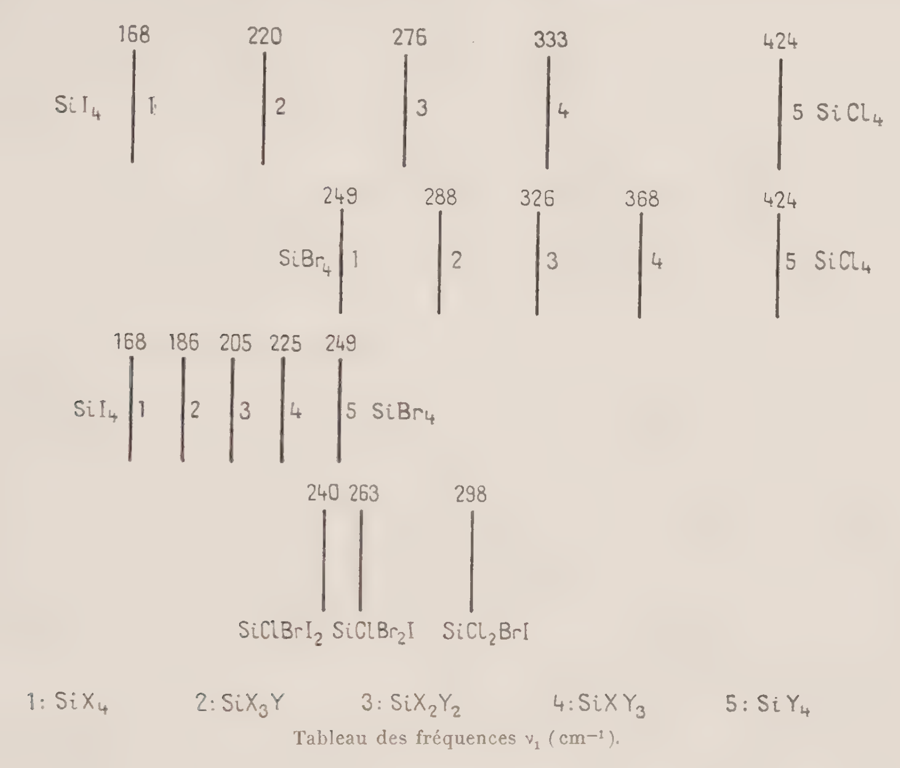


Tableau des fréquences ν_1 (cm^{-1}).

Les produits de queue révèlent après enregistrement du spectre Raman obtenu, l'existence des fréquences 263 cm^{-1} de $SiClBr_2I$ et 240 cm^{-1} de $SiClBrI_2$ aux côtés de celles de $SiBr_3I$, $SiBr_4$, $SiCl_2I_2$ et $SiClBr_3$.

Ces mélanges sont encore très complexes. Il faudrait en préparer de grandes quantités pour isoler les nouvelles molécules. Mais leur existence est dès à présent démontrée.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la décomposition du nitrate d'ammonium. Décomposition thermique du nitrate pur.* Note (*) de MM. **Georges Guiochon** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude thermogravimétrique de la décomposition du nitrate d'ammonium pur à températures constantes, échelonnées entre 180 et 280° C, fournit des enregistrements sur lesquels on a séparé les effets dus à l'évaporation et à la décomposition. On en déduit la valeur de l'énergie d'activation et de la constante cinétique de la décomposition, réaction du premier ordre dans le domaine étudié (50 mg à 6 g).

La décomposition du nitrate d'ammonium par la chaleur a fait l'objet de nombreuses recherches, en raison, notamment, des incidents auxquels elle a pu donner lieu. Cependant, bien qu'il soit essentiel de connaître avec précision l'influence de la température sur la vitesse de décomposition, on ne possède que peu de mesures sur ce sujet, aussi bien pour le nitrate pur qu'en fonction des impuretés éventuelles. Shah et Oza (1), ainsi que A. J. B. Robertson (2) ont évalué la vitesse par le débit ou la pression des gaz dégagés par la décomposition; Wood et Wise (3) ont procédé par analyse chimique d'un échantillon préalablement chauffé en ampoule scellée.

Il a paru utile de reprendre cette étude, par thermogravimétrie. Nos premières séries d'expériences portent sur du nitrate d'ammonium pour analyse contenant en poids moins de cinq parties par million de Cl^- et 60 de NO_3H libre.

Nous enregistrons à des températures constantes, échelonnées entre 180 et 280°C, toutes supérieures au point de fusion (169,6°C), les variations de masse d'échantillons, placés dans des creusets cylindriques en « Pyrex ». Les masses initiales étaient : — 6 g, 1 g et 0,2 g, dans un creuset de 16 mm de diamètre intérieur, — 0,2 et 0,05 g, dans des creusets de 9 et 5 mm de diamètre.

Le four d'une balance Chevenard, préalablement mis en température, est amené à la hauteur de l'échantillon. Après une courte période de mise en régime, la courbe d'enregistrement révèle une vitesse de perte de poids qui, en général, décroît d'une manière continue et qui, à la disparition de l'échantillon, paraît tendre vers une limite finie.

Le dépouillement des enregistrements doit tenir compte de la superposition de deux phénomènes : évaporation et décomposition. La vitesse d'évaporation est fonction de la surface libre, peu variable pendant la majeure partie de l'essai, ainsi que de la différence entre la tension de vapeur du nitrate et sa pression partielle dans le four; cette différence varie elle-même peu, en raison surtout de la recondensation des vapeurs dans les zones froides du four. Ainsi, la vitesse d'évaporation doit peu varier au cours d'une expérience. On en trouvera, plus loin, la confirmation.

Les travaux cités (2) et (3) paraissent établir que la décomposition est du premier ordre; on peut alors poser, pour la vitesse totale de perte de poids :

$$V = km + h(s),$$

k étant la constante cinétique de décomposition et $h(s)$ la vitesse d'évaporation, fonction de la surface s.

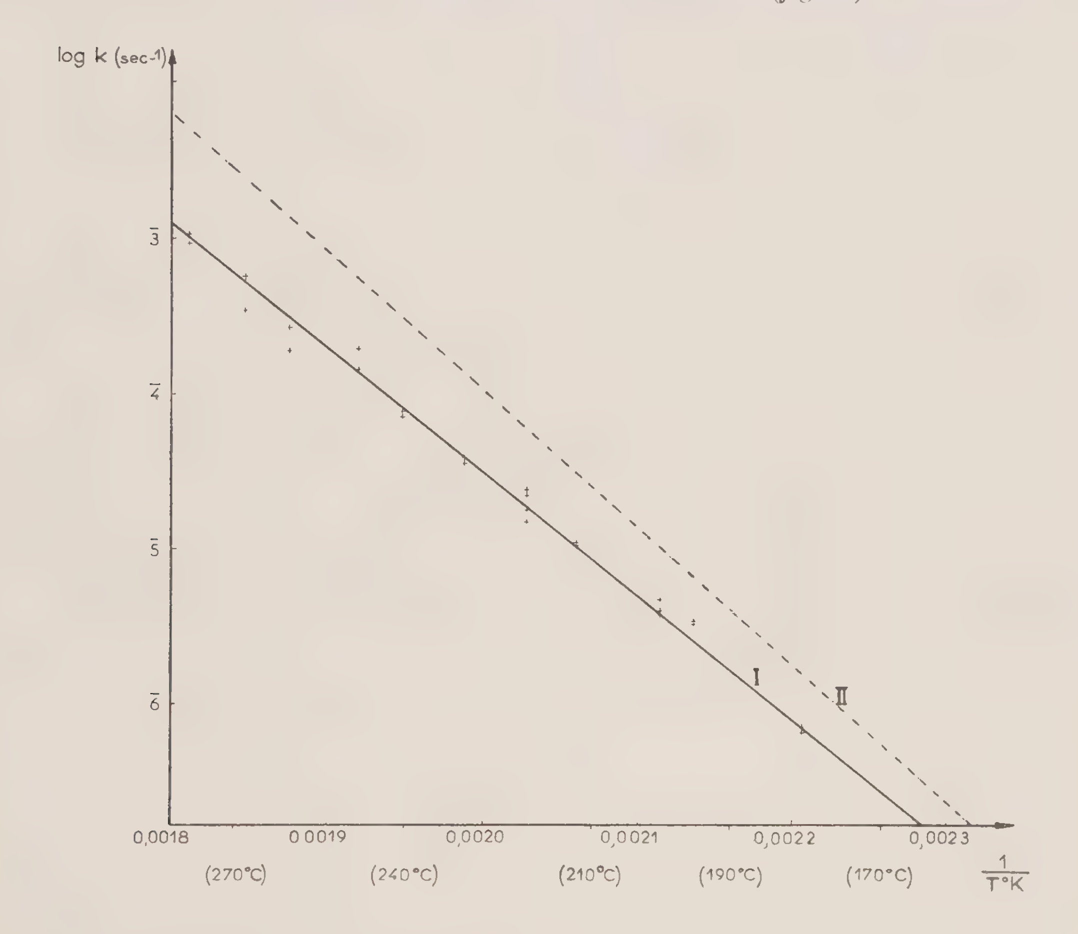
Si l'on détermine par dérivation graphique les valeurs V_1 et V_2, pour deux masses m_1 et m_2, on a

$$k = \frac{V_1 - V_2}{m_1 - m_2}.$$

Chaque enregistrement d'une quinzaine d'expériences portant sur 200 mg a

fourni trois valeurs de V et deux valeurs de k en accord satisfaisant. Parallèlement, on a, pour chaque courbe, trois valeurs de h dont l'accord paraît justifier l'hypothèse de la constance de la vitesse d'évaporation.

En fonction de $1/T$, les valeurs expérimentales de $\log k$ donnent des points sensiblement alignés pour l'intervalle de température étudié. On a donc pris, comme loi représentative, la droite des moindres carrés (*fig.* 1).



Pour confirmer l'hypothèse de la réaction du premier ordre, nous avons réalisé d'autres séries d'essais avec des échantillons, soit de masse inférieure (0,05 g), soit de masses supérieures (1 g, 6 g). Les valeurs trouvées pour k se situent, généralement près de la droite déjà tracée. On doit, toutefois, faire les remarques suivantes :

1° Pour les échantillons de 50 mg, les points sont plus dispersés, mais la droite des moindres carrés reste sensiblement la même. La dispersion doit résulter de l'augmentation de l'erreur relative due aux faibles variations de masse. Bien entendu, avec le creuset de 9 mm utilisé pour cette série, les valeurs de $h(s)$ sont différentes de celles données par le creuset de 16 mm; mais elles concordent bien entre elles.

2° Pour les échantillons de 1 g, dont la décomposition totale serait très longue, surtout aux plus basses températures, les enregistrements ont été limités à une perte de 200 à 400 mg.

a. Pour les échantillons de 1 g, compte tenu de la variation relative de V, on n'a pu déterminer correctement, pour chaque essai, qu'une valeur de k; les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles des essais sur 0,2 g. Il en est de même des valeurs de $h(s)$.

b. Pour les essais sur 6 g, après une mise en régime plus longue, la trop faible variation de V conduit à déterminer k par les pentes des tangentes successives sur la courbe d'enregistrement, en admettant que le terme $h(s)$ soit le même que pour 0,2 et 1 g; d'ailleurs, $h(s)$ n'est, ici, qu'environ 1/10e de km.

Les valeurs de k correspondant au début de la courbe d'enregistrement sont sensiblement inférieures à celles données par les échantillons de 0,2 et 1 g. Elles se rapprochent de ces dernières au long de la courbe.

Il semble qu'il s'agisse d'un retard à la mise en régime qui pourrait s'expliquer par la solubilité des produits de décomposition dans la couche de nitrate fondu; l'épaisseur de celle-ci devient, en effet, importante par rapport à la surface libre. Cette interprétation aura à être confirmée.

L'ensemble des résultats de la thermogravimétrie, sur des prises d'essais variant dans le rapport de 1 à 120, donne, pour la vitesse de décomposition thermique du nitrate d'ammonium pur, des résultats assez cohérents pour en déduire l'expression k (en s^{-1}) :

$$k = k_0\, e^{-\frac{E}{RT}} = 10^{11,5}\, e^{-\frac{36\,500}{RT}}.$$

La valeur E = 36 500 cal/mole peut être, en raison des erreurs expérimentales ou graphiques, entachée d'une imprécision d'environ ± 1800 cal. Les valeurs de k fournies par l'expression ci-dessus correspondent, en fait, à une constante apparente de la vitesse de décomposition; la valeur absolue résulterait d'une correction due à l'entraînement de nitrate d'ammonium par les gaz de décomposition; un calcul approché donnerait, ainsi, pour l'énergie d'activation, une valeur corrigée d'environ 35 000 cal.

Toutefois, c'est par rapport à la constante apparente que devra être évaluée l'influence des impuretés susceptibles d'accélérer la décomposition.

La constante d'activation apparente E = 36 500 ± 1800 cal/mole, trouvée par nous, est assez voisine de celle de Robertson (40 500 ± 2 500; droite II de la fig. 1). Par contre, nos valeurs de k sont nettement inférieures aux siennes, ce qui semble dû à ce que nous avons séparé les phénomènes de décomposition et d'évaporation, contrairement au cas de ses expériences.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

([1]) *J. Chem. Soc.*, **141**, 1932, p. 725.

([2]) *J. S. C. I.*, **67**, 1948, p. 221.

([3]) *J. Chem. Phys.*, **23**, 1954, p. 693.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le spectre hertzien d'orientation de l'éthyl-2 hexanol-1.* Note (*) de M. **Robert Wemelle**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les différents domaines de dispersion de l'éthyl-2 hexanol-1 (à l'état liquide) sont examinés à des températures comprises entre — 65 et + 45° C dans la bande de fréquences 100-10 000 MHz.

Dans le cadre d'une étude de la corrélation entre les propriétés diélectriques et la structure de quelques alcools isomères en C_8, nous présentons les résultats obtenus avec l'éthyl-2 hexanol-1, entre 100 et 10 000 MHz dans un intervalle de températures compris entre — 65 et + 45° C.

Les dispositifs expérimentaux ont été décrits par ailleurs ([1]).

L'échantillon examiné a été préparé par crotonisation de l'aldéhyde *n*-butyrique ([2]) puis hydrogénation de l'aldéhyde insaturé obtenu.

L'analyse des résultats a été effectuée, selon les phénomènes rencontrés, soit par les représentations linéaires : $\varepsilon' = \varphi(f\varepsilon'')$ et $\varepsilon' = \varphi(\varepsilon''/f)$ proposées par Cole ([3]) soit par le diagramme circulaire $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ de Cole et Cole ([4]).

On observe un *premier domaine de dispersion* obéissant aux relations linéaires précitées et correspondant, par conséquent, à un phénomène *à temps de relaxation unique*.

La variation, en fonction de la température, des paramètres caractérisant ce domaine apparaît dans le tableau I.

Tableau I.

Température (°C).	$\varepsilon'_{0,1}$.	$f_{c,1}$.	$\varepsilon'_{\infty,1}$.
+45	6,44	390 MHz	3,10
+25	7,58	100 »	3,10
0	10,44	15,5 »	3,10
—25	14,45	1,4 »	3,10
—45	17,80	154,7 kHz	3,10
—65	20,90	16,65 »	3,10

En retranchant des valeurs expérimentales les valeurs calculées à partir des données de ce tableau, on obtient des valeurs de ε' et ε'' qui ne se prêtent pas aux représentations linéaires. La construction des diagrammes circulaires de Cole et Cole indique *un second domaine de dispersion* possédant *une distribution des temps de relaxation.*

La détermination de ce domaine à +45 et +25° C est peu précise, les fréquences critiques étant supérieures à 10 000 MHz.

Le tableau II indique les valeurs de $\varepsilon'_{0,2}$, $f_{c,2}$, $\varepsilon'_{\infty,2}$ et α (caractérisant la distribution des temps de relaxation) pour les températures inférieures à +25° C.

TABLEAU II.

Température (° C).	$\varepsilon'_{0,2}$.	$f_{c,2}$ (MHz).	$\varepsilon'_{\infty,2}$.	α.
0	3,10	254,7	2,47	0,296
—25	3,13	36,3	2,47	0,321
—45	3,285	4,97	2,46	0,374
—65	3,64	0,503	2,49	0,386

On remarquera que, pour les températures inférieures à 0°, les arcs de Cole et Cole sont incomplets et que les valeurs de $\varepsilon'_{0,2}$ sont supérieures à celles de $\varepsilon'_{\infty,1}$. Il semble donc qu'on puisse affirmer avec Brot ([5]) que les différents domaines de dispersion correspondent à des phénomènes en série et non en parallèle.

Le *troisième domaine* apparaît, pour des températures inférieures à 0° C, en soustrayant des valeurs expérimentales les contributions des domaines précédents.

L'étendue de ce domaine est faible et *la distribution des temps de relaxation y devient importante*.

TABLEAU III.

Température (° C).	$\varepsilon'_{0,3}$.	$f_{c,3}$ (MHz).	$\varepsilon'_{\infty,3}$.	α.
—25	2,47	3 500	2,17	0,474
—45	2,46	935	2,18	0,423
—65	2,615	240	2,205	0,529

La valeur de $\varepsilon'_{0,3}$ à — 65°C, supérieure à celle de $\varepsilon'_{\infty,2}$ indique encore un phénomène en série. Les variations irrégulières de α résultent de l'accumulation sur le troisième domaine des erreurs expérimentales.

La représentation de $\log f_c$ en fonction de $1/T$ permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation E du processus de relaxation ([6]).

On obtient respectivement pour les trois domaines de dispersion :

E_1	8,92 kcal/mole
E_2	7,71 »
E_3	4,94 »

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus par différents auteurs pour l'octanol normal :

TABLEAU IV.

Température (°C).	Domaine 1.			Domaine 2.			Domaine 3.		
	ε'_0.	f_c.	ε'_∞.	ε'_0.	f_c.	ε'_∞.	ε'_0.	λ_c.	ε'_∞.
+50.......	–	–	–	–	–	–	2,56	0,3	2,17 (5)
+49.......	7,80	380	3,10 (7)	–	–	–	–	–	–
+25.......	9,85	117	3,10 (7)	–	–	–	–	–	–
+20.......	10,35	90	3,05 (1)	3,05	500	2,35 (1)	2,52	0,5	2,21 (5)
	10,30	–	3,10 (7)	3,10	–	2,39 (8)	–	–	–
+ 0,7.....	12,00	31;5	3,10 (7)	–	–	–	–	–	–
0.......	–	–	–	–	–	–	2,48	0,7	2,24 (5)
−15.......	13,40	14,5	3,10 (7)	–	–	–	2,46	0,9	2,30 (5)

Les fréquences critiques sont indiquées en mégahertz, les longueurs d'ondes critiques en centimètres.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

(1) A. LEBRUN, *Thèse Doctorat*, Lille, 1953.

(2) R. WEMELLE, *XIVe Congrès Chimie pure et appliquée*, Zurich, 1955.

(3) R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 493.

(4) K. S. COLE, et R. H. COLE, *J. Chem, Phys.*, 9, 1941, p. 341.

(5) C. BROT, *Thèse Doctorat*, Paris, juin 1956.

(6) GLASSTONE-EYRING, *Theorie of rate process* (Mc Graw Hill, 1941, p. 547).

(7) Mme DALBERT, *Thèse Doctorat*, Paris, 1952.

(8) BRUMA, *Thèse Doctorat*, Paris, 1952.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la structure électronique du circumanthracène.* Note (*) de Mme **JEANNE BAUDET** et M. **BERNARD PULLMAN**, présentée par M. Louis de Broglie.

Clar et al. (1) viennent d'annoncer la préparation d'un nouvel hydrocarbure hautement condensé, *le circumanthracène* (I), se présentant sous forme d'aiguilles noires. Cette préparation paraît importante car le circumanthracène prolonge l'intéressante série du coronène et de l'ovalène (2) et son étude physicochimique est donc appelée à coup sûr à se développer rapidement. Sa formation paraît devoir apporter aussi des informations nouvelles sur le processus de graphitisation contrôlée.

Dans notre laboratoire, nous disposions de calculs non publiés (effectués par la méthode des orbitales moléculaires) relatifs à (I), ces calculs faisant partie d'une recherche plus vaste, dont il sera rendu compte dans une publication ultérieure, sur la structure des hydrocarbures polybenzéniques *très volumineux,* assimilables au graphite (3).

Étant données les circonstances, nous avons jugé utile de publier dès maintenant les résultats relatifs à (I).

Le tableau reproduit les énergies des orbitales moléculaires dans (I) avec et

sans recouvrement (en unités β et γ respectivement), la figure 1 donne la distribution des indices mobiles et de valence libre, la figure 2 indique les distances interatomiques prévues.

	Orbitales liantes			Orbitales antiliantes	
Symétrie.	en β.	en γ.	Symétrie.	en β.	en γ.
A_xA_y	0,2131	0,2023	S_xA_y	−2,7761	−9,0725
S_xA_y	0,5813	0,5075	A_xA_y	−2,5611	−7,1193
S_xS_y	0,6520	0,5606	S_xS_y	−2,3478	−5,6843
A_xS_y	0,7345	0,6206	S_xA_y	−2,2363	−5,0720
A_xA_y	0,9317	0,7556	A_xS_y	−2,1065	−4,4499
A_xS_y	1,0000	0,8000	A_xA_y	−1,8458	−3,4275
S_xA_y	1,0875	0,8550	S_xS_y	−1,7545	−3,1254
S_xS_y	1,1247	0,8779	S_xA_y	−1,7504	−3,1123
S_xA_y	1,1881	0,9160	A_xA_y	−1,4933	−2,3828
A_xA_y	1,3834	1,0279	S_xA_y	−1,4197	−2,2009
S_xS_y	1,4197	1,0478	A_xS_y	−1,3834	−2,1149
A_xS_y	1,4933	1,0873	S_xS_y	−1,1881	−1,6901
S_xS_y	1,7504	1,2176	S_xA_y	−1,1247	−1,5647
S_xA_y	1,7545	1,2196	S_xS_y	−1,0875	−1,4935
A_xS_y	1,8458	1,2630	A_xA_y	−1,0000	−1,3333
A_xA_y	2,1065	1,3798	A_xS_y	−0,9317	−1,2145
S_xS_y	2,2363	1,4344	A_xA_y	−0,7345	−0,8998
S_xA_y	2,3478	1,4795	S_xA_y	−0,6520	−0,7789
A_xS_y	2,5611	1,5614	S_xS_y	−0,5813	−0,6801
S_xS_y	2,7761	1,6387	A_xS_y	−0,2131	−0,2251

Ces résultats nécessitent quelques commentaires, en particulier au sujet de la comparaison de (I) avec le coronène et l'ovalène. Ainsi l'indice de liaison

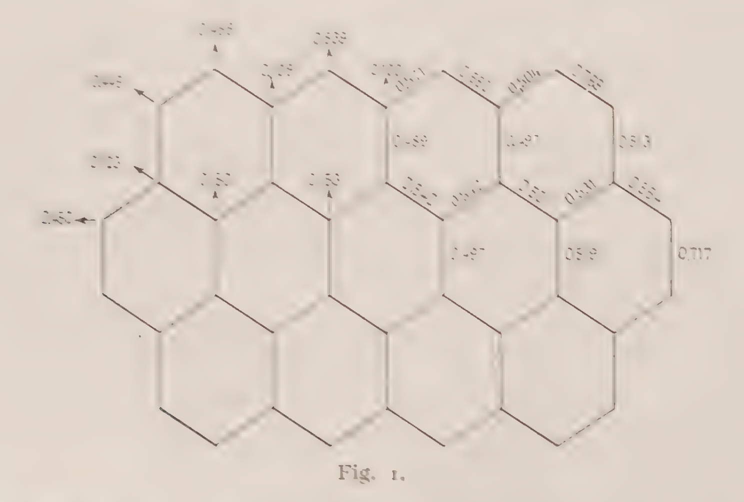


Fig. 1.

moyen décroît régulièrement dans la série coronène (0,576), ovalène (0,567), circumanthracène (0,561). Il en est de même de la valeur de la valence libre

moyenne (0,292, 0,279 et 0,273 respectivement). Néanmoins l'indice de liaison *maximum* ainsi que l'indice de valence libre *maximum croissent* régulièrement dans les mêmes conditions (valeurs égales respectivement à 0,745, 0,763, 0,769 et 0,449, 0,524, 0,539). La réactivité chimique des corps précités vis-à-vis des

Fig. 2.

substitutions et des additions en *ortho* doit donc *croître* régulièrement d'une façon comparable à celle des acènes et même *numériquement* d'une façon comparable à celle des acènes correspondant à la chaîne périphérique de ces composés.

L'énergie de résonance moyenne par carbone croît régulièrement dans la série (0,441, 0,453 et 0,459 β respectivement). Avec β = 18 kcal, cette énergie vaut 8,25 kcal dans (I) et est donc déjà à mi-chemin entre sa valeur expérimentale dans le benzène et le graphite [4].

(I)

L'espacement moyen des niveaux décroît en revanche régulièrement et rapidement dans la série (0,19, 0,16 et $0,13_5\,\beta$). La valeur relativement faible des énergies de la plus haute orbitale occupée et de la plus basse orbitale libre

de (I) permettent de prévoir un potentiel d'ionisation moléculaire relativement faible (environ 5,5 eV) ([4]), un potentiel de réduction relativement bas, de l'ordre de 0,8 V ([6]) et une affinité électronique élevée de l'ordre de 3,5 eV ([5]). La faible séparation entre les deux orbitales que nous venons de considérer laisse aussi prévoir une transition N → T faible (0,96 eV) ([7]) et, par suite, une conductivité électrique élevée, avec une énergie d'activation de l'ordre de grandeur du volt ([8]).

Finalement, l'extrapolation des résultats théoriques et expérimentaux relatifs au coronène et à l'ovalène ([9]) permet de prévoir pour (I) une anisotropie diamagnétique égale à environ 15 fois l'anisotropie du benzène.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

E. Clar, W. Kelly, J. M. Robertson et M. G. Rossmann, *J. Chem. Soc.*, 1956, ...

Pour une revue de propriétés de ces composés, *voir* B. Pullmann et A. Pullman, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

Selon les résultats de M. Bradburn, C. A. Coulson et G. S. Rushbrooke (*Proc. Roy. Soc. Edin.*, 62, 1948, p. 336) le circumanthracène ne saurait être assimilé à une couche graphitique. En effet, selon ces auteurs, une couche de noyaux benzéniques condensés ne peut être assimilée au graphite qu'à partir d'environ 50 atomes de carbones disposés de façon à avoir au moins deux et de préférence trois hexagones dans chaque direction, ce qui correspondrait à une surface égale à environ 100 Å². Or le circumanthracène ne contient que 40 carbones et sa surface est égale à 65 Å² seulement.

Pour la valeur relative au graphite, *voir* G. M. Barrow, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, p. 953 et G. S. Coulson, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, p. 2085.

D'après la courbe étalon de F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1956, p. 602.

Dans les conditions de I. Bergmann, *Trans. Far. Soc.*, 1954, **30**, p. 829.

Voir G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A **213**, p. 113.

D. C. Northrop et O. Simpson, *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A **234**, p. 124.

M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, p. 1506; H. Akamatu et Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japon*, 1953, **26**, p. 364; R. Pauncz et F. Berencz, *Acta Chim. Akad. Scient. Hungaricae*, 1950, **2**, p. 375; G. Berthier, M. Mayot, A. Pullman et B. Pullman, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 15; R. McWeeny, *Proc. Phys. Soc.*, **66**, 1953, p. 714.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les solutions de molybdène trivalent.* Note (*) de MM. **Lucien Guibé** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ces solutions ont été préparées par réduction électrolytique, sur cathode de mercure, de Mo 0,1 M en solutions chlorhydriques d'acidité variable (2,5 à 11 N) ([1]). Lors des manipulations les précautions voulues contre l'oxydation par l'air furent prises.

I. Les solutions très acides sont rouges. D'après les sels qui en cristallisent, elles renferment les ions $MoCl_6^{---}$ ([2,3]) et $MoCl_5(H_2O)^{--}$. Le sel de cœsium correspondant à ce dernier, rose et stable à l'air, se prépare en ajoutant CsCl à une solution 6 N; sa solubilité est de l'ordre de 4.10^{-3} mol/l.

2. Les solutions moins acides (4—6 N) sont oranges; leur spectre (*fig.* 1) est voisin, quoique différent de celui des précédentes. Nous pensons qu'elles renferment un ion hydroxo en équilibre avec les précédents :

$$MoCl_5(OH)^{=} \rightleftharpoons MoCl_5(H_2O) + H .$$

En effet, une solution peu acide du sel Cs récemment préparée présente les deux bandes nettes des solutions rouges, mais elle évolue par la suite vers le spectre des solutions oranges.

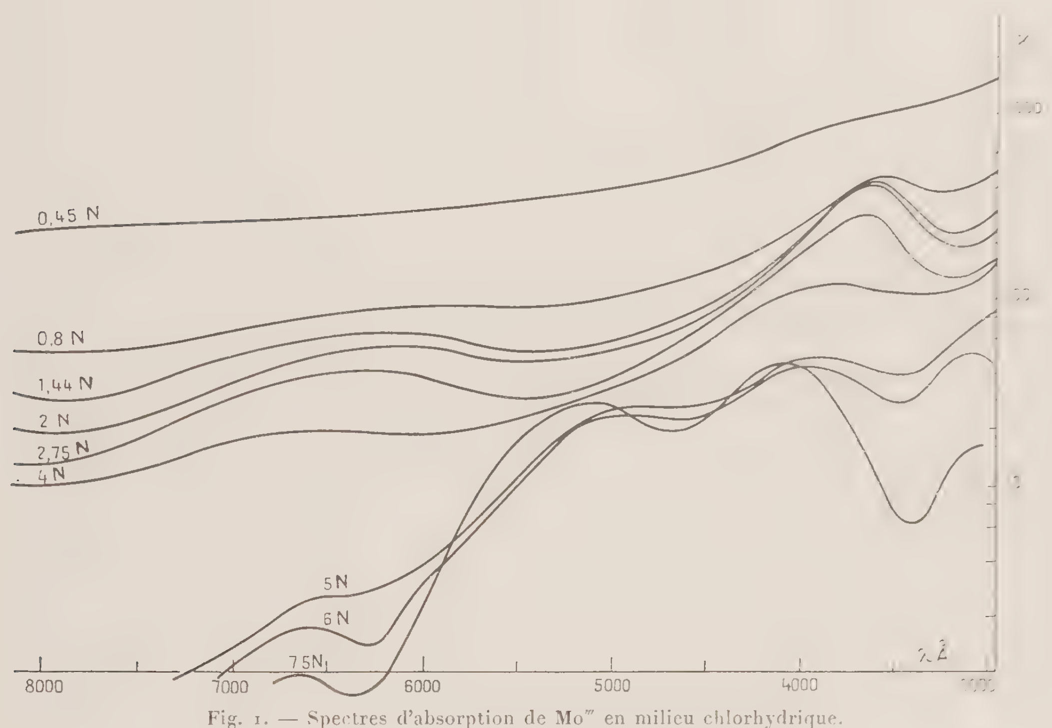


Fig. 1. — Spectres d'absorption de Mo''' en milieu chlorhydrique.
(Concentration 0,1 en Mo.)

3. Les solutions de 3 à 0,5 N sont vertes, puis brunes. Elles manifestent une absorption continue, sans bandes, qui croît quand l'acidité diminue.

a. L'espèce verte est un cation et ne contient pas d'ion Cl^- car les solutions obtenues dans BF_4H, même de forte concentration, présentent les mêmes caractères.

b. Par diminution d'acidité, on obtient les composés bruns, constitués vraisemblablement par des ions de condensation croissant de façon continue, jusqu'à précipitation de l'hydroxyde. Ce comportement rappelle étroitement celui des solutions de Cr^{+++} et Al^{+++} mais il a lieu dans une zone plus acide, en raison de la faible basicité de $Mo(OH)_3$.

4. Les solutions vertes ne sont pas stables, elles évoluent lentement soit vers la forme orange (acidité > 2 N) soit vers la forme brune (acidité < 2 N). Les

solutions 2 N semblent les plus stables : au bout de 1 mois leur absorption ne varie que de 15 %.

Par dilution des solutions rouges en vue de diminuer leur acidité, on obtient les solutions oranges, puis brunes, sans passer par la forme verte.

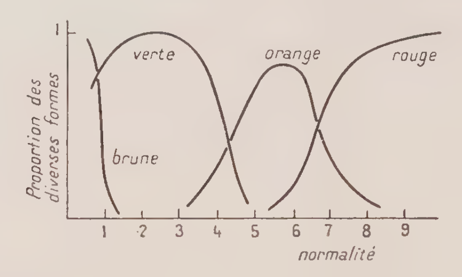


Fig. 2. — Domaines d'existence des diverses formes du molybdène trivalent en milieu chlorhydrique. (Concentration 0,1 en Mo.)

Hydrolyse du sel de Cs. — 1° L'évolution d'une solution 4.10^{-3} est représentée sur la figure 3 où l'on a porté, en fonction du temps, l'absorption à 450 mμ et — log(H^+) où (H^+) désigne la concentration en ions H^+.

Dans une première phase, — log(H^+) atteint en 15 mn la valeur 2,80, ce qui correspond à 0,4 ion H^+ libéré, et non 1 comme le voudrait la réaction d'hydrolyse; peut-être faut-il invoquer la présence d'ions acides tel $MoCl_5(OH)H^{--}$.

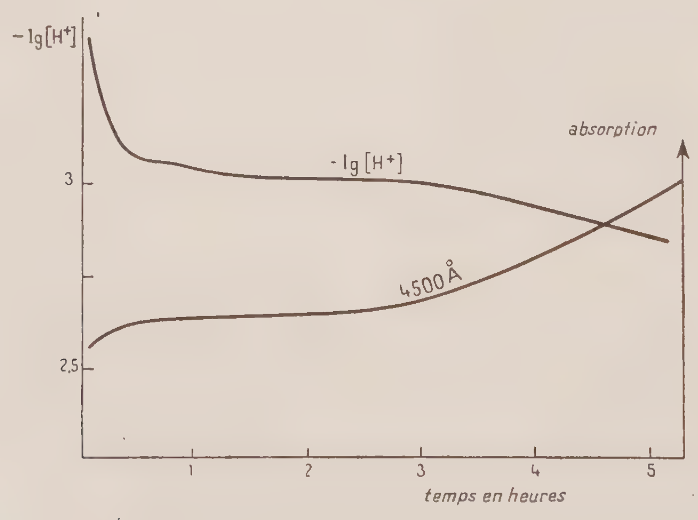


Fig. 3. — Évolution avec le temps du sel de césium en solution aqueuse.

Quoi qu'il en soit, — log(H^+) reste stationnaire pendant 2 h, puis se remet à décroître continuellement, pour se fixer à 1,94 au bout de 24 h, ce qui correspond à l'hydrolyse totale en HCl et $Mo(OH)_3$.

L'absorption suit une marche parallèle, mais les mesures sont arrêtées au bout de quelques heures, par apparition du précipité de $Mo(OH)_3$.

2° La courbe de titrage potentiométrique par NaOH des solutions vieillies précédentes se confond, bien entendu, avec celle de ClH à concentration égale.

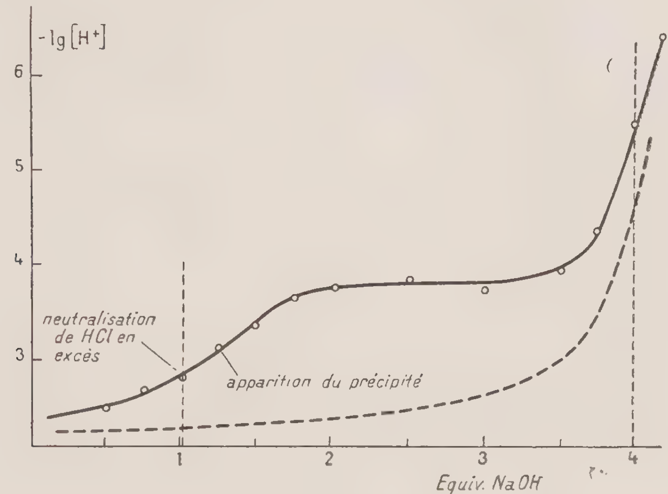


Fig. 4. — Titrage du sel de césium par la soude.
(Solution 4.10^{-3} en sel Cs et 4.10^{-3} en ClH.)

Par contre, le titrage d'une solution récente du sel dans HCl dilué donne, après neutralisation du HCl ajouté (qui se traduit par un premier point d'équivalence) une région tamponnée vers pH 4 où se produit la précipitation de $Mo(OH)_3$, suivie par un deuxième point d'équivalence marquant la précipitation totale de l'hydroxyde (*fig.* 4). Cette valeur du pH de précipitation, relativement élevée, si l'on songe à la très faible basicité de $Mo(OH)_3$, montre le caractère fortement complexe des molybdochlorures.

Le comportement polarographique sera examiné prochainement.

(*) Séance du 21 janvier 1957.

(1) CHILESOTTI, *Z. Elektroch.*, 12, 1906, p. 161; FOERSTER, FRICKE et HAUSSWALD, *Z. Physik. Chem.*, 146, 1930, p. 177.

(2) CHILESOTTI, *Gazz. chim. Ital.*, 33, 1903, p. 357.

(3) BUCKNALL, CARTER et WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 513.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide diméthyl-2.3 téréphtalique.* Note (*) de MM. **MARC CACHIA** et **HENRI WAHL**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a préparé ce diacide par saponification du dinitrile, lui-même obtenu par action du cyanure cuivreux sur le dérivé dibromé correspondant. Ceci a amené à étudier la bromation de l'amino-3 diméthyl-1.2 benzène et à identifier les produits formés : brom-6 et dibrom-4.6 amino-3 diméthyl-1.2 benzène.

A l'occasion de recherches [1] sur les dérivés substitués du « térylène » (polytéréphtalate d'éthylène glycol), nous avons cherché à préparer de grandes quantités des trois acides diméthyl téréphtaliques isomères, et nous avons constaté que l'isomère diméthyl-2.3 ne fait l'objet d'aucune mention dans la littérature. Le mode opératoire qui nous a paru le plus avantageux pour obtenir commodément ce composé ainsi que les deux isomères déjà connus, consiste à traiter les dérivés *p*-dibromés par le cyanure cuivreux en présence de pyridine. Les *p*-dinitriles ainsi obtenus conduisent ensuite aux diacides par hydrolyse.

Or, le dibrom-3.6 diméthyl-1.2 benzène nécessaire, n'a fait l'objet d'aucun travail et est inconnu. Il en est de même de l'amino-3 brom-6 diméthyl-1.2 benzène, à partir duquel on peut espérer l'obtenir facilement. Nous avons donc été obligés de combler ces lacunes.

En faisant réagir le brome sur une suspension de bromhydrate d'amino-3 diméthyl-1.2 benzène (I) (dérivé acétylé F 134°) dans l'acide bromhydrique aqueux, il se forme un mélange de deux bromhydrates, dont l'un (A) est cristallisable dans l'eau sans hydrolyse apparente (Rdt 70 %), tandis que l'autre est totalement hydrolysé à l'ébullition en une base (B) (Rdt 30 %).

Le bromhydrate (A) conduit par alcalinisation à une amine cristallisable sous forme de cubes F 33° (heptane), dont la composition centésimale est celle d'une monobromxylidine. (Analyse : $C_8H_{10}NBr$, calculé %, N 7,00; Br 40,00; trouvé % respectivement, N 7,00; Br 40,37),

Cette base a été caractérisée par les dérivés suivants :

Dérivé acétylé F 162° (Analyse : $C_{10}H_{12}ONBr$, calculé %, N 5,78; trouvé %, N 5,82).

Dérivé diacétylé F 100° (Analyse : $C_{12}H_{14}O_2NBr$, calculé %, N 4,93, Br 28,16; trouvé % respectivement, N 5,01; Br 28,03).

Dérivé benzoylé F 244° (Analyse : $C_{15}H_{14}ONBr$, calculé %, N 4,60; trouvé %, N 4,66).

Picrate F 204° (Analyse : $C_{14}H_{13}O_7N_4Br$, calculé %, N 13,05; trouvé %, N 13,03).

La position du brome a été déterminée en transformant cette amine en carbure bromé par réduction de son sel de diazonium à l'aide de l'acide hypophosphoreux. Le monobrom-diméthyl-1.2 benzène ainsi obtenu est identique au brom-3 diméthyl-1.2 benzène (II) authentique préparé par la réaction de Sandmeyer à partir de l'amino-3 diméthyl-1.2 benzène (I). ($É_7$ 70°, $É_{760}$, 212°, d_4^{15} 1,3660, n_D^{18} 1,5605). L'identité des deux bromxylènes est confirmée par l'identité de leurs dérivés dinitrés F 116° (alcool) (Analyse : $C_8H_7O_4N_2Br$ calculé %, N 10,18; trouvé %, N 10,17).

La bromation de l'amino-3 diméthyl-1.2 benzène conduit donc au brom-6 amino-3 diméthyl-1.2 benzène (III).

L'action du brome sur l'amine (III) conduit à une amine identique au produit (B), dont la composition est celle d'une dibromxylidine cristallisant en aiguilles incolores F 56° (heptane). (Analyse : $C_8H_9NBr_2$, calculé % N 5,02; Br 57,34; trouvé respectivement, N 5,11; Br 57,70). Celle-ci a déjà été décrite par Jaeger et Blanksma [2] qui ont admis sans preuve certaine qu'il s'agit de dibrom-4.6 amino-3 diméthyl-1.2 benzène (IV) et n'en ont décrit aucun dérivé.

L'identité des deux tribromxylènes préparés par ces auteurs à partir des amino-3 et amino-4 diméthyl-1.2 benzènes prouve qu'un brome est fixé en ortho du groupe aminé. La synthèse de cette base à partir de brom-6 amino-3 diméthyl-1.2 benzène (III) (dans lequel la place de l'atome de brome a été fixée comme nous venons de l'exposer) détermine la place du second atome de brome qui n'était pas démontrée jusqu'ici.

Il s'agit donc bien de dibrom-4.6 amino-3 diméthyl-1.2 benzène (IV) qui a été caractérisé par les dérivés suivants :

Dérivé diacétylé F 97° (Analyse : $C_{12}H_{13}O_2NBr_2$, calculé %, N 3,85; trouvé %, N 3,86).

Dérivé benzoylé F 233° (Analyse : $C_{15}H_{13}ONBr_2$, calculé %,, N 3,66; trouvé %, N 3,72).

La réaction de Sandmeyer transforme le brom-6 amino-3 diméthyl-1.2 benzène (III) en dibrom-3.6 diméthyl-1.2 benzène [X = — Br dans (V)] cristallisant en aiguilles incolores (heptane) F 44°, non décrit jusqu'ici; (Analyse : $C_8H_8Br_2$; calculé %, C 36,36; H 3,03; Br 60,60; trouvé % respectivement, C 36,92; H 3,32; Br 60,33) et caractérisé par son dérivé dinitré F 219° (alcool). (Analyse, $C_8H_6O_4N_2Br_2$; calculé %, N 7,91; trouvé %, N 7,86).

L'action du cyanure cuivreux sur ce dibromxylène, conduit au dicyano-3.6 diméthyl-1.2 benzène [X = — CN dans (V)], cristallisant en aiguilles inco-

lores F 135° (heptane). (Analyse : $C_{10}H_8N_2$; calculé %, C 76,92; H 5,13; N 17,95; trouvé % respectivement, C 76,43; H 5,59; N 17,97).

Par hydrolyse de ce dinitrile, on obtient l'acide diméthyl-2.3 téréphtalique [X = — COOH dans (V)] cristallisant en paillettes F 274° (eau bouillante); (Analyse : $C_{10}H_{10}O_4$, calculé %, C 61,86; H 5,15; trouvé respectivement, C 61,27; H 5,21) qui a été caractérisé par son ester diméthylique [X = — $COOCH_3$ dans (V)] (aiguilles F 65° dans le méthanol aqueux). (Analyse : $C_{12}H_{14}O_4$ calculé %, C 64,86; H 6,30; trouvé % respectivement, C 64,72; H 6,44).

(*) Séance du 28 janvier 1957.

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 1234.

(2) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 25, 1906, p. 353.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques observations faites au cours de la synthèse de dérivés iodés de l'acide phényl-2 cinchoninique.* Note de MM. **N. P. Buu-Hoï** et **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours d'une étude sur la synthèse d'acides aryl-2 cinchoniniques iodés, certains points concernant la chimie des composés organiques de l'iode ont été examinés; il est montré en particulier que l'effet directeur de cet halogène au cours des réactions de Friedel-Crafts est supérieur à celui exercé par un groupement méthyle.

Dans le cadre de nos recherches sur la synthèse de composés organiques iodés pouvant présenter un intérêt biologique, en particulier comme opacifiants pour la radiologie (1), nous avons été amenés à nous intéresser aux acides aryl-2 cinchoniniques iodés. Et, comme la méthode de Pfitzinger nous a semblé constituer la voie d'accès la plus commode vers de tels composés, nous avons examiné de plus près, d'une part la chimie de l'iodo-5 isatine (I), et, d'autre part, celle des acétophénones iodées; dans les deux cas, il s'agit de matières premières pour ce type de réaction.

L'*iodo-5 isatine* peut être préparée sans difficultés en faisant réagir sur l'isatine un grand excès de monochlorure d'iode en milieu acétique; à partir de 28 g d'isatine et de 100 g de l'agent halogénant, on obtient ainsi environ 40 g d'iodo-5 isatine cristallisant de l'acide propionique sous forme de beaux prismes rouge foncé, fondant à 281-282° (avec sublimation et décomposition). Le point de fusion ainsi trouvé est très supérieur à celui indiqué par Borsche et ses collaborateurs (2) pour ce produit (F 264-265°), ce qui peut tenir aussi bien au mode de détermination qu'à une différence de pureté. Par ailleurs, l'*acide iodo-6 phényl-2 cinchoninique* (II) que l'on obtient aisément en faisant réagir l'iodo-5 isatine pure sur l'acétophénone dans les conditions de la réaction de Pfitzinger cristallise du propanol en aiguilles incolores, fondant à 262-263°, et non à 249-250° comme l'indique la littérature; une réaction analogue, effectuée avec la cyclohexanone, nous a conduit à l'*acide iodo-6 tétraméthylène-2.3 cinchoninique* (III), cristallisant de l'éthanol en fines aiguilles faiblement jaunâtres, fondant vers 317-318° ($C_{14}H_{12}O_2NI$, calculé %, C 47,6 et H 3,4; trouvé %,

C 47,5 et H 3,2). Dans d'autres réactions encore, l'iodo-5 isatine se comporte également comme l'isatine ordinaire : par exemple, sa condensation avec l'*o*-phénylènediamine fournit l'*iodo-9 indophénazine* (IV), cristallisant du propanol sous forme de fines aiguilles soyeuses, jaunes, sublimables, F 323-324° ($C_{14}H_8N_3I$, calculé %, C 48,7 et H 2,3; trouvé %, C 48,5 et H 2,2).

(I) (II)

(III) (IV)

En ce qui concerne maintenant la chimie des acétophénones iodées, nous nous sommes trouvés, dans le cas de l'acétylation des iodotoluènes par la méthode de Friedel-Crafts, devant un problème intéressant et qui n'avait pas été résolu : celui des influences directrices comparées des radicaux iode et méthyle. En acétylant tout d'abord le *méta*-iodotoluène, nous avons constaté qu'on obtenait avec de bons rendements (la réaction entre le chlorure d'acétyle et le *m*-iodotoluène en présence de Cl_3Al se fait au mieux au sein du sulfure de carbone bouillant; un chauffage de 48 h est nécessaire) une *cétone* liquide, $É_{13}$ 153-154° (C_9H_9OI, calculé %, C 41,5 et H 3,5; trouvé %, C 41,2 et H 3,3), donnant une *oxime* cristallisant du méthanol en fines aiguilles incolores, F 106° ($C_9H_{10}ONI$, calculé %, N 5,1; trouvé %, N 5,0). Cette cétone est l'*iodo-4 méthyl-2 acétophénone* (V), car elle fournit, par oxydation au moyen de l'hypobromite de sodium, un acide cristallisant de l'eau en aiguilles soyeuses, incolores, F 172° ($C_8H_7O_2I$, calculé %, C 36,6 et H 2,7; trouvé %, C 36,8 et H 2,8), et qui doit être l'*acide iodo-4 méthyl-2 benzoïque* (VI); en effet, si la cétone de départ avait été l'iodo-2 méthyl-4 acétophénone, l'acide obtenu serait l'acide iodo-4 méthyl-2 benzoïque, déjà préparé par Klöppel [4], et fondant à 127°.

(V) (VI)

Par conséquent, il semble bien que, dans les réactions de Friedel-Crafts concernant le *méta*-iodotoluène, l'effet directeur soit exercé en totalité ou en

majeure partie par le radical iodo, lequel se comporte ainsi comme les autres halogènes (4), dont l'effet directeur est également supérieur à celui des radicaux méthyles.

A partir de l'iodo-4 méthyl-2 acétophénone, nous avons préparé les acides cinchoniniques suivants : *a. Acide (iodo-4' méthyl-2' phényl)-2 cinchoninique* [(VII); R=H], cristallisant de l'éthanol en aiguilles jaunâtres F 257° (déc) ($C_{17}H_{12}O_2NI$, calculé %, N 3,6; trouvé %, N [illegible]; *b. [illegible] méthyl-2' phényl)-2 cinchoninique* [(VII); R=CH_3], fines aiguilles jaunâtres (de l'éthanol), F 259° ($C_{18}H_{14}O_2NI$, calculé %, N 3,5; trouvé %, N [illegible]; *c. [illegible] méthyl-2' phényl)-2 cinchoninique* [(VII); R=Br], fins prismes jaunâtres (de l'acide acétique), F 266° ($C_{17}H_{11}O_2NBrI$, calculé %, N 3,0; trouvé %, N 2,8); *d. acide iodo-6 (iodo-4' méthyl-2' phényl)-2 cinchoninique* [(VII); R=I], aiguilles jaunâtres (de l'acide acétique), F 262° ($C_{17}H_{11}O_2NI_2$, calculé %, N 2,7; trouvé %, N 2,5).

(VII) (VIII)

Dans le cas de l'acétylation du *para*-iodotoluène, nous avons obtenu avec des rendements médiocres, une *cétone* également liquide, E_{15} 158-162° (C_9H_9OI, calculé %, C 41,5 et H 3,5; trouvé %, C 41,8 et H 3,6), qui doit être constituée, en totalité ou en majeure partie, par l'*iodo-2 méthyl-5 acétophénone*, si l'on peut admettre par extrapolation, que l'effet *ortho*-directeur du radical iodo est également plus efficace que celui du groupement méthyle; dans ce cas l'acide obtenu par oxydation de notre cétone au moyen de l'hypobromite de sodium, et qui cristallise de l'eau en aiguilles soyeuses incolores, F 166°, serait l'*acide iodo-2 méthyl-5 benzoïque* (VIII) ($C_8H_7O_2I$, calculé %, C 36,6 et H 2,7; trouvé %, C 36,9 et H 2,9).

(1) N. P. Buu-Hoï, T. B. Loc et N. D. Xuong, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1126.

(2) W. Borsche, H. Weussmann et A. Fritzsche, *Ber. der deutsch. Chem. gesel.*, 57, 1924, p. 1770.

(3) [illegible] *Ber. der deutsch. Chem. gesel.*, 26, 1893, p. 1734.

(4) [illegible] N. P. Buu-Hoï et P. Jacquignon, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4173; N. P. Buu-Hoï et N. D. Xuong, *Ibid.*, 1953, p. 386.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la formation transitoire de montmorillonite dans certaines altérations latéritiques.* Note (*) de Mlle **Simonne Caillère**, MM. **Stéphane Hénin** et **Pierre Birot**, transmise par M. Charles Jacob.

Au cours de recherches expérimentales ayant pour but de provoquer l'altération de roches éruptives, nous avons mis en évidence la présence d'argiles montmorillonitiques parmi les matériaux formés. Dans plusieurs

expériences, il est certain qu'une partie au moins de ces argiles s'est formée au cours de l'arénisation de la roche initiale, le résultat étant produit avec une grande régularité, que l'on opère avec des roches acides ou avec des roches alcalines, en utilisant un milieu d'attaque lui-même acide (acide acétique et lactique), neutre (chlorure de sodium ou de magnésium) ou basique (carbonate de sodium). La montmorillonite apparaissait donc comme liée à la première phase de l'altération ([1]), ([2]).

Si cette conclusion était exacte, on devait s'attendre à retrouver cette phyllite au moins lors des premières phases de l'altération naturelle, même si celle-ci aboutit à la formation de minéraux différents, comme dans le cas de la latéritisation. Nous prenons ce terme dans le sens de A. Lacroix, c'est-à-dire caractérisant une altération avec départ d'éléments alcalins, alcalinoterreux et de silice, laissant sur place des hydroxydes de fer plus ou moins cristallisés associés à de la kaolinite ([3]).

Pour que la démonstration soit valable, nous avons choisi des matériaux qui avaient subi cette transformation d'une manière telle que nous ayions généralement sur le même fragment une partie franchement latéritisée et la roche-mère fraîche. On sait que de tels minéraux peuvent se rencontrer sur les roches basiques où le passage se produit dans une zone de quelques centimètres; tel était le cas en particulier des échantillons provenant de Guyane et étudiés précédemment ([4]).

Étant donné cette disposition, nous avons dû fragmenter les échantillons de la manière suivante : la partie nettement latéritisée qui constitue la croûte extérieure a été détachée au burin et nous avons éliminé tout ce qui s'effritait facilement par frottement. Puis nous avons attaqué, toujours au burin, la partie restante jusqu'à la roche fraîche, en séparant en deux catégories (phase 2 et phase 1) les matériaux recueillis à mesure que nous nous rapprochions de la zone non altérée. Chacune des quatre fractions ainsi séparées ont été ensuite placées dans un mortier de verre avec quelques gouttes d'une solution de citrate de sodium, et malaxée avec un pilon, en extrayant de temps en temps, par lévigation, la fraction fine.

Les jus ainsi lévigés ont été abandonnés à la sédimentation et décantés de manière à recueillir la partie inférieure à 2 μ.

On a appliqué les méthodes d'étude des minéraux argileux à ces différentes fractions.

Quatre échantillons ont été examinés, ils proviennent de Guyane, de Madagascar et du Brésil.

Ainsi trois roches, la dolérite et les deux gabbros, contiennent dans la première zone d'altération de la montmorillonite, mise en évidence par les diagrammes de rayons X et la courbe de thermobalance. D'autre part, la courbe de perte de poids permet de suivre l'altération profonde que présente l'échantillon quand on va de la zone fraîche à la zone latéritisée.

Nature des roches.	Roche fraîche.	Minéraux de néoformation dans les différentes phases. 1re phase.	2e phase.	Croûte extérieure.
Dolérite, plage de Cayenne (Guyane française)....	Néant	Montmorillonite probable	Montmorillonite	Hydroxydes Fe et Al + très peu de kaolinite
Amphibolite, carrière 4 km (Guyane française)....	–	Hydroxydes (Fe, Al)	–	Hydroxydes Fe et Al + très peu de kaolinite
Gabbro, Vista Chinese (Brésil)............	Néant	–	Montmorillonite + peu de kaolinite	Hydroxydes Fe et Al + très peu de kaolinite (*)
Gabbro (Tongafeno, Madagascar)..............	Néant	Montmorillonite probable	–	Hydroxydes (Fe, Al) + kaolinite

(*) L'argile prélevée à 20 cm de la croûte extérieure n'a mis en évidence, d'après l'analyse de Mme Visconti, que de la kaolinite.

L'amphibolite de la plage de Cayenne a donné un diagramme de rayons X traduisant l'abondance de produits colloïdaux qui ne permettent pas d'établir un diagnostic quant à la présence ou à l'absence de montmorillonite. En ce qui concerne cet échantillon on ne peut donc conclure ni dans un sens ni dans l'autre.

Il apparaît ainsi que, même au cours d'une altération latéritique, les premières phyllites formées peuvent être des montmorillonites.

Nous n'entendons pas par là que l'altération passe nécessairement par ce stade; il est plus probable qu'au début du phénomène, la libération d'ions alcalins ou alcalinoterreux, Na, Ca, Mg, crée des conditions favorables à la formation de montmorillonite [4].

D'autre part, nous avons déterminé le pH dans une solution normale de KCl des échantillons frais et plus ou moins altérés. Bien qu'il ait fallu opérer avec un rapport échantillon sur solution très faible (1/20) faute de matériel, nous avons trouvé pour les valeurs du pH les résultats suivants :

	Dolérite.	Gabbro (Brésil).	Gabbro (Madagascar).
Roche fraîche..................	5,4	5,8	6,1
Zone de transition.............	5,2	5	5
Zone externe...................	5,1	4,5	4,9

Ainsi nous retrouvons bien dans la nature les phénomènes constatés au laboratoire.

Ils laissent apparaître également la voie dans laquelle il faudra engager ces expériences, pour obtenir le passage des minéraux non phylliteux aux hydroxydes et à la kaolinite.

(*) Séance du 28 janvier 1957.
(1) S. Caillère, P. Birot et S. Hénin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2104.
(2) S. Caillère, P. Birot et S. Hénin, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1441.
(3) A. Lacroix, *Minéralogie de Madagascar*, 3, Paris, 1923, p. 94.
(4) S. Caillère et S. Hénin, *An. Agro.*, no 4, 1951, p. 414-427.

GÉOMORPHOLOGIE. — *Origine et conséquences de l'existence d'un cordon sableux dans la partie Sud-Ouest de la cuvette tchadienne.* Note de MM. **Jean Pias** et **Edmond Guichard**, présentée par M. Raoul Combes.

Mise en évidence au Sud du lac Tchad, à environ 200 à 300 km des rives actuelles, d'un cordon sableux marquant l'avancée du lac à la fin du Tertiaire-début du Quaternaire. Ce cordon, orienté Sud-Est-Nord-Ouest, a pu être suivi sur une longueur de 200 km, de Bongor à la frontière du Nigéria. Les conséquences de l'existence de ce cordon sur la pédo-géologie et l'hydrographie de la région sont examinées.

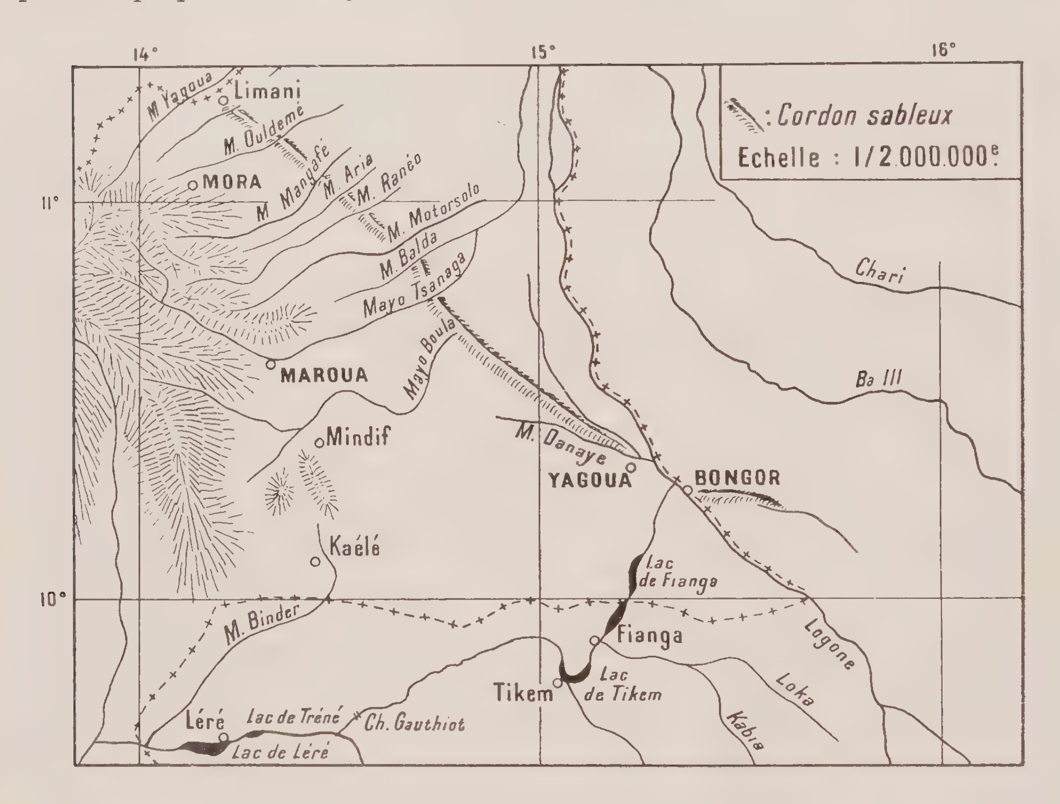
Les recherches que nous poursuivons depuis huit ans sur les sols de la région tchadienne nous ont conduits à la découverte de l'existence, au Sud du lac Tchad, à environ 200 à 300 km des rives actuelles, d'un cordon sableux marquant l'avancée du lac à la fin du Tertiaire — début du Quaternaire, et à examiner les conséquences de cette présence sur la pédo-géologie et l'hydrographie de la région.

Orienté Sud-Est-Nord-Ouest dans sa partie camerounaise, il forme, au-dessus de la plaine, une ride importante d'une dizaine de mètres de hauteur atteignant parfois plusieurs kilomètres de large. Nous le suivons sur 200 km de Yagoua à Limani, au Nord de Mora, où il pénètre en Nigéria. Il est entaillé successivement par le Logone, les mayos Tsanaga, Balda, Motorsolo, Ranéo, Mangafé, etc. Au Tchad, il constitue l'arête sableuse de Bongor et se poursuit jusqu'au Nord de Kaïna où nous le perdons ensuite.

Il est formé de sable quartzeux blanc ou beige de granulométrie variable. Celle-ci, grossière au voisinage des montagnes de l'Ouest au Nord de Mora où il contient des feldspaths, est plus fine à Yagoua. L'hétérogénéité des sables permet d'admettre un matériel de départ fluviatile d'origines diverses remanié ensuite, sur place, par les vents. Leur observation montre des quartz peu éolisés qui indiquent un transport de faible importance.

L'existence de ce cordon commande la pédo-géologie du sédimentaire et l'hydrographie récente de l'arrière-pays qu'il a isolé de la cuvette

tchadienne jusqu'à une époque rapprochée. Les différents mayos : Boula, Tsanaga, etc. ont eu de grandes difficultés à le franchir. Ceci a abouti à un empilement d'alluvions à l'Ouest du cordon accompagné de déplacements perpétuels des cours. Le franchissement semble avoir eu lieu récemment pour la plupart des mayos.



Ce cordon sableux paraît être l'extrême limite d'un lac Tchad ancien dont il marquerait le rivage. Sa formation serait contemporaine ou postérieure à celle des sables de Kélo, Néogène quaternaire ancien si l'on accepte la stratigraphie d'E. Roch [1]. A l'appui de cette thèse de formation côtière sous l'action des vents, nous soulignerons que nous avons observé sur la bordure Sud actuelle du lac, au Nord de Makary et de Ngouma ainsi qu'en différents endroits, des cordons sableux. Ceux-ci, parfois discontinus, ont une hauteur moindre (5 à 10 m). Leurs sables sont plus éolisés mais on peut admettre que le matériel d'origine l'était déjà ici primitivement, au moins en partie.

Les conséquences de cette avancée extrême du lac Tchad sont très importantes.

La région de Bongor-Yagoua peut apparaître comme l'ancienne embouchure du Logone sur le lac Tchad. En fait, nous pensons plutôt que le fleuve à cette époque se jetait plus au Sud dans l'ancien lac, son embou-

chure étant précédée par une zone marécageuse au Sud du cordon. L'arrière-pays et le lac possédaient divers exutoires d'inégale importance vers l'Atlantique : en période de crue, les eaux refluaient vers la Bénoué par les lacs de Fianga, Tikem, etc. Le plan d'eau maximum du lac était alors commandé par la cote du seuil de Dana. Cette voie servait d'exutoire au lac Tchad à l'exemple du Bahr el Ghazal à une époque plus récente. Dans l'arrière-pays, le débordement du fleuve, très important, s'écoulait déjà par la zone de capture Loka-Kabia, etc.

A la suite d'un exhaussement du socle au Sud, accompagné d'une subsidence de la cuvette tchadienne (d'après E. Roch) ou simplement par assèchement, le lac reflue vers le Nord. Le Logone va le suivre dans son retrait.

Pendant cette période transitoire où le cours du fleuve n'est pas encore bien défini, une partie importante des eaux s'écoule sur la rive droite du cours actuel entre Laï et Bongor, démantelant le cordon. De cette époque dateraient les alignements Sud-Nord de la région de Ngam-Deressia-Tchaguen, etc. Une autre partie des eaux continue à se diriger vers la Bénoué par la Loka, la Kabia et les lacs de Fianga, Tikem.

De même au Nord-Cameroun, pendant la phase lacustre, à l'Ouest du cordon s'étendait une zone lagunaire qui s'écoulait par le mayo Danaye vers l'exutoire. Après le retrait du lac certains mayos continueront, provisoirement, à emprunter cette voie et ne franchiront le cordon que tardivement.

(1) *Bulletin du Service des Mines du Cameroun*, **1**, 1953, p. 1-101.

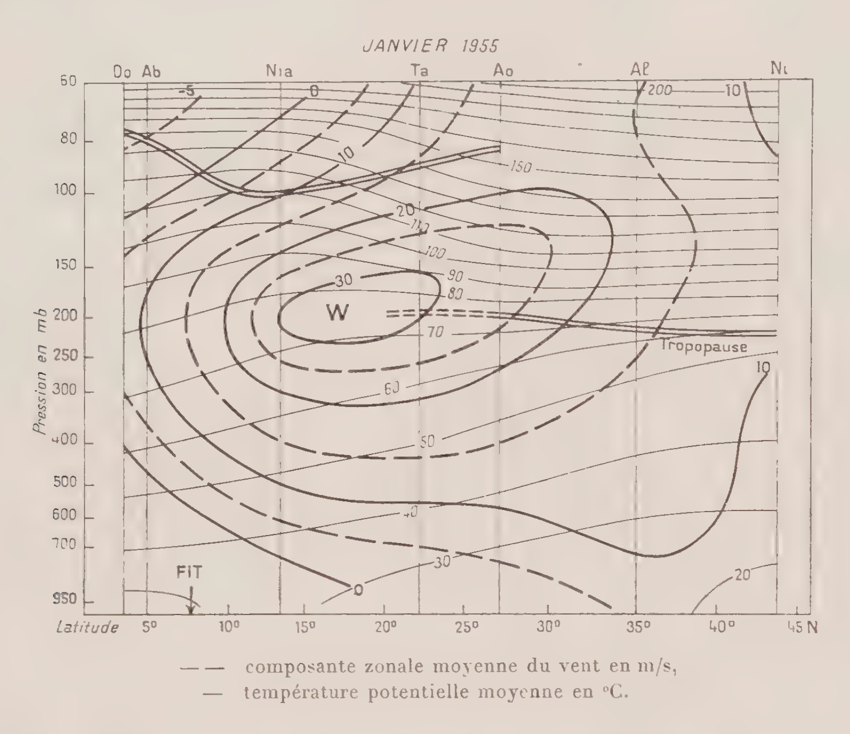
MÉTÉOROLOGIE. — *Coupe méridienne de l'atmosphère au-dessus du Nord-Ouest de l'Afrique*. Note (*) de MM. **René Genève** et **Georges Jacquemard**, présentée par M. André Danjon.

Le « jet-stream » subtropical et ses variations saisonnières sont mis en évidence à l'aide des mesures effectués en Afrique Française au voisinage du méridien de Greenwich.

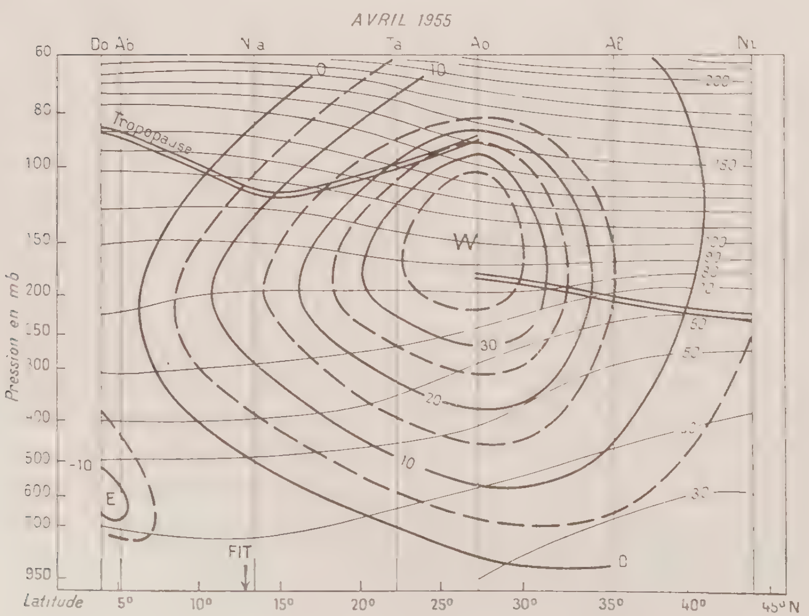
Le développement du réseau de sondage de température et de vent en altitude a permis ces dernières années des mesures régulières dans la haute troposphère tropicale. Il a paru intéressant d'utiliser ces nouvelles données pour préciser le schéma de la circulation générale à ces niveaux.

Dans une étude des vents entre les niveaux de pression 300 et 100 mb au-dessus des régions tropicales, A. Gilchrist (1) a présenté une série de coupes de l'atmosphère suivant les méridiens 80° W, 45° E, 140° E, et 165° E mettant en évidence les particularités géographiques des courants zonaux

rapides (jet-stream). Ces coupes ont été établies en valeur moyenne, pour les mois de janvier, avril, juillet, et octobre 1951. Afin de compléter cette série, nous avons entrepris un travail analogue à l'aide des observations de quelques stations météorologiques jalonnant grossièrement le méridien de Greenwich entre le Sud de la France et le golfe de Guinée. Toutefois,



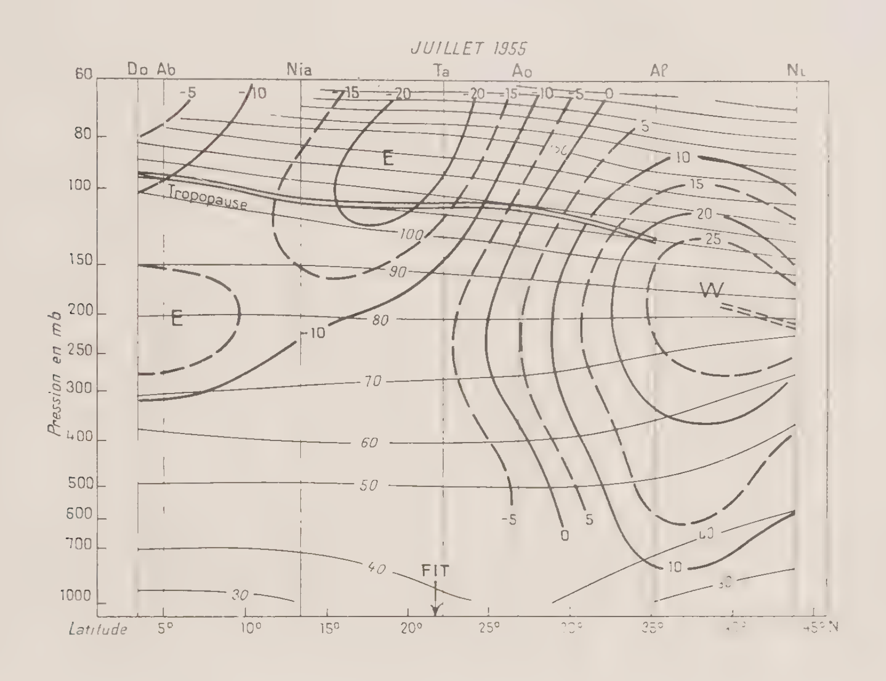
— — composante zonale moyenne du vent en m/s,
— température potentielle moyenne en °C.

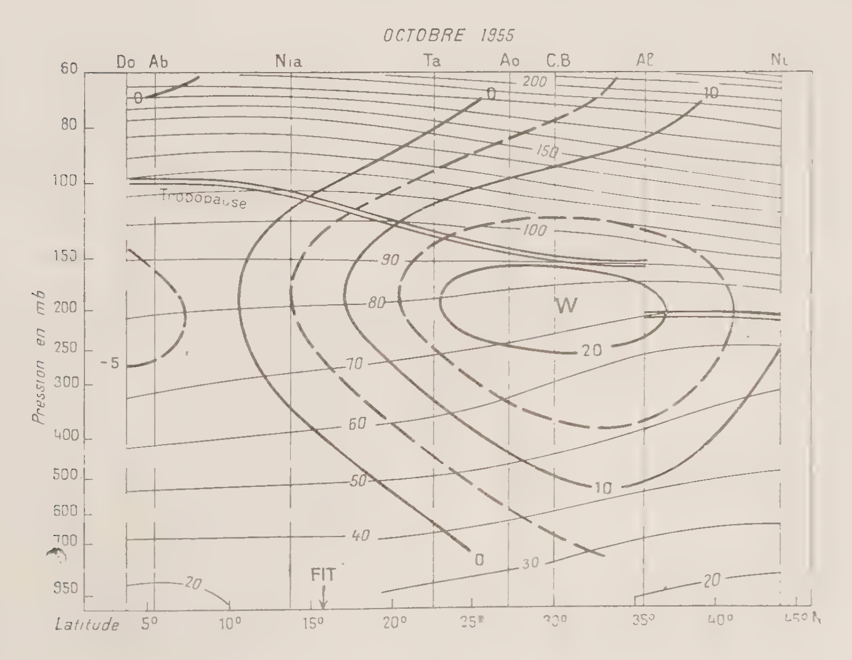


pour bénéficier d'un réseau plus homogène, nous avons remplacé l'année 1951 par l'année 1955.

Ces coupes ont été établies à l'aide des valeurs moyennes des observations de 14 h TU de la composante zonale du vent et de la température potentielle des stations suivantes :

Nîmes N 43°52′ E 04°24′;





Alger N 36°43′ E 03°14′;

Aoulef N 27°04′ E 01°06′ (sauf en octobre);

Colomb Béchar N 31°37′ W 02°13′ (utilisé en octobre seulement par suite de la défaillance d'Aoulef);

Tamanrasset N 22°47′ E 05°31′ (juillet et octobre);

Abidjan N 05°15′ W 03°56′;

Douala N 04°04′ E 09°41′.

Certaines de ces stations ont fourni très régulièrement des observations quotidiennes pendant que d'autres n'ont effectué des mesures que tous les deux jours. Pour l'ensemble des stations, le niveau de 150 mb a été couramment atteint; mais, au-dessus de ce niveau, il y a lieu de faire de sérieuses réserves sur les résultats, par suite des performances très inégales et des erreurs de mesure plus importantes.

Dans le calcul de la valeur moyenne de la composante zonale du vent, nous avons utilisé uniquement la mesure directe du vent par radiothéodolite; car, aux basses latitudes, les mesures de température en altitude étaient notablement plus rares que les mesures de vent. Les résultats de cette étude sont représentés sur les figures 1 à 4, correspondant respectivement aux mois de janvier, avril, juillet, et octobre.

La branche tropicale du jet-stream d'Ouest se retrouve sur tous ces diagrammes, confirmant ainsi le schéma proposé par Gilchrist. Au contraire, les courants d'Est troposphérique et stratosphérique n'apparaissent que l'été, tout au moins aux latitudes supérieures à 5° N. La vitesse du courant est d'ailleurs plus faible que celle que Gilchrist a signalée sur l'Afrique Orientale (20° N, 45° E).

La variation saisonnière en latitude de la branche tropicale du jet-stream d'Ouest apparaît nettement et peut être considérée comme solidaire du déplacement de la position moyenne du front intertropical (F. I. T.), déterminée à partir des bulletins quotidiens d'études du service météorologique d'Afrique Occidentale Française.

En conclusion, cette étude montre que les mesures effectuées sur le méridien de Greenwich ne sont pas en désaccord avec l'existence d'un jet-stream d'Ouest continu, entourant le globe entier, mais font ressortir, au contraire, la structure lacunaire du jet-stream d'Est.

(1) Séance du 28 janvier 1957.

(2) *Met. Rep. London*, n° 16, 1955.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur la direction d'arrivée et la polarisation des atmosphériques siffleurs.* Note (*) de M. **Jean Delloue**, transmise par M. Louis Néel.

Description de l'appareillage et résultats : la direction d'arrivée des atmosphériques siffleurs est toujours voisine de celle du champ magnétique terrestre et varie au cours d'un même siffleur en même temps que la polarisation. L'existence dans la très haute atmosphère de zones d'ionisation fugitives et très localisées a été mise en évidence.

Les explications avancées pour rendre compte des parasites atmosphériques appelés « siffleurs » (Barkhausen, 1919), se basent sur la théorie magnéto-ionique pour prévoir un mode de propagation particulier des ondes électromagnétiques de fréquence très basse le long des lignes de force du champ magnétique terrestre et à travers les milieux faiblement ionisés de la très haute atmosphère. La portion de l'énergie rayonnée vers le haut par un éclair et survivant aux traversées des couches ionosphériques est canalisée par les lignes de force et ramenée avec une atténuation assez faible à la surface du globe dans l'autre hémisphère. La dispersion importante liée à ce mode de propagation produit un effet de sifflement caractéristique (Storey, 1953).

Nous avons cherché à confirmer cette théorie en déterminant expérimentalement les directions d'arrivée des siffleurs qui doivent faire un angle assez faible avec celle du champ magnétique terrestre, et leur polarisation qui est liée par une formule magnéto-ionique à cet angle.

La *direction d'arrivée* est déterminée par la mesure des déphasages entre les signaux engendrés par le siffleur dans deux paires d'aériens identiques placés aux extrémités de deux bases perpendiculaires. A cet effet, une station centrale est située au sommet d'un triangle rectangle et deux stations esclaves aux deux autres sommets distants de 20 à 30 km. L'orientation de l'une des bases est aussi voisine que possible de la direction Nord-Sud magnétique moyenne : on détermine ainsi la direction d'arrivée avec la meilleure précision à partir d'erreurs données sur les déphasages. Deux relais hertziens sur ondes centimétriques retransmettent à la station centrale les signaux captés par les stations esclaves.

La *polarisation* « en projection » est donnée par deux cadres verticaux perpendiculaires situés à la station centrale et la polarisation dans le plan d'onde s'en déduit si l'on connaît la direction d'arrivée.

Notre appareillage est *sélectif* afin de faciliter les mesures de déphasages. La fréquence 5 500 c/s a été choisie car le spectre des siffleurs y présente à peu près toujours une amplitude importante et celui du fond quasi continu des atmosphériques une amplitude faible. Des considérations techniques n'ont pas permis de choisir une fréquence plus basse.

Les signaux captés par les aériens sont amplifiés par des amplificateurs basse fréquence de gain 80 dB à faible bruit de fond, identiques et stables, puis après retransmission éventuelle par relais hertziens, par des amplificateurs sélectifs dont les caractéristiques de phase sont semblables et dont la largeur de bande est choisie pour obtenir la meilleure réponse aux variations de fréquence dans le temps le plus fréquemment observées.

Les tensions amplifiées provenant des deux cadres locaux sont appliquées à un oscillographe dit de polarisation. La tension correspondant à chaque station esclave et celle provenant de l'aérien central homologue sont appliquées à un circuit qui affiche instantanément le déphasage sur un oscillographe sous forme de l'inclinaison d'une droite ou d'une ellipse très aplatie sur la verticale. A cet effet, ce circuit calcule la somme et la différence des deux tensions, déphase de 90° la tension somme et compare la tension ainsi obtenue à la tension différence en formant un diagramme de Lissajous.

Une caméra, à déroulement continu lent, photographie simultanément l'oscillographe de polarisation et les deux oscillographes de déphasage. Une modulation de brillance particulière appliquée aux canons des tubes cathodiques évite un effet de flou tout en contribuant à différencier les siffleurs des atmosphériques classiques.

Dans la limite de précision que permet le fond continu des atmosphériques, nos enregistrements montrent que la direction apparente d'arrivée des siffleurs est toujours voisine de celle du champ magnétique terrestre local, comme le laisse prévoir la théorie magnéto-ionique, l'angle étant rarement supérieur à 25°.

D'autre part, nous avons mis en évidence que cette direction apparente d'arrivée varie au cours d'un même siffleur : celui-ci a, en effet, une certaine largeur naturelle et produit à la sortie des circuits sélectifs un signal plus long que ne le laisse prévoir la bande passante de l'appareillage pour une fréquence pure glissant à la même vitesse que le siffleur. Nos observations conduisent donc à penser que cette largeur naturelle est due à une juxtaposition de siffleurs élémentaires acheminés par des trajectoires voisines de longueurs différentes. De plus, il semble, au moins pour certains siffleurs, que l'angle de la direction apparente d'arrivée avec le champ magnétique terrestre reste sensiblement constant pendant la durée du siffleur, ce qui impliquerait que l'énergie se propage principalement suivant des cônes dont les axes sont parallèles à la direction moyenne du champ magnétique terrestre et dont les angles au sommet sont constants pour un même siffleur.

Lors de certaines nuits où les siffleurs notables ont été rares, nous avons parfois remarqué une succession rapide de quelques siffleurs présentant tous les mêmes caractéristiques de polarisation et de déphasage. L'expli-

cation de cette trajectoire commune bien déterminée nous paraît être l'apparition subite et très localisée de centres ionisés dans la très haute atmosphère. La possibilité que ces siffleurs aient eu pour origine une série isolée d'éclairs successifs, très voisins dans l'espace, est à exclure car nous percevions pendant ces nuits un fond continu de siffleurs extrêmement faibles prouvant l'abondance des éclairs sources : seule la propagation s'opposait à l'existence de siffleurs notables.

Les résultats relatifs à la polarisation feront l'objet de publications ultérieures en raison de la complexité de l'interprétation.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Répartition de l'acide ascorbique dans les limbes foliaires de* Prunus laurocerasus *durant le repos de la végétation.* Note (*) de M. **Philippe Hagene**, présentée par M. Roger Heim.

Dans le limbe, l'acide ascorbique est normalement réparti suivant un gradient décroissant du sommet vers la base. Les teneurs d'ensemble des feuilles de chaque année constituent une série assez régulière, indépendante de l'ordre des valeurs pour les autres années. Les teneurs des premières feuilles de toutes les pousses de l'année sur un axe forment un système hiérarchisé indépendant de cet axe.

Les observations ont porté sur des axes d'ordre n comprenant les pousses 1956, 1955 et souvent 1954, et sur les ramifications d'ordre $n+1$, ne comportant que la pousse 1956 et insérées sur les régions 1955 et 1954 des axes d'ordre n. Tous les axes avaient conservé leurs feuilles au moment des dosages (automne et hiver).

A. Dans le limbe des feuilles normales, l'acide ascorbique est réparti suivant un gradient décroissant, de l'apex vers la base, comme le montrent les dosages effectués sur les tiers du limbe coupé transversalement, exemple (¹) :

	Tiers apical.	Tiers moyen.	Tiers inférieur.
Une feuille de la pousse 1956	154	136	86
	95	79	77
» » 1955	125	111	67
	109	62	42
» » 1954	66	64	39

Il subsiste donc un gradient dans les feuilles âgées de deux et de trois ans.

Dans les feuilles normales, une répartition différant de ce gradient est exceptionnelle (²).

Dans les feuilles vertes d'une chimère sectorielle albinos, du *Prunus laurocerasus* (³), la répartition de l'acide ascorbique ne semble pas diffé-

rente de la précédente, et un gradient de même orientation paraît exister dans les feuilles de deux ou de trois ans. Dans les feuilles sans chlorophylle apparente, la teneur en acide ascorbique la plus forte peut apparaître aussi bien dans le tiers moyen ou inférieur que dans le tiers supérieur, mais la teneur dans la région moyenne n'a jamais été inférieure à celle de la base.

Des inégalités de répartition apparaissent également lorsqu'on dose séparément l'acide ascorbique dans les deux moitiés longitudinales du limbe, l'écart entre les deux teneurs moyennes pouvant atteindre presque un tiers, et cela aussi bien pour les feuilles d'un an que pour les feuilles de deux ans.

Enfin, nous avons calculé ou dosé la teneur en acide ascorbique du limbe entier de toutes les feuilles analysées :

	Maximum.	Minimum.	Moyenne.
Feuilles des pousses 1956	136	5	71
» » 1955	115	42	81
» » 1954	120	54	77

Une variation nette n'apparaît donc pas au cours du vieillissement des feuilles.

Ces teneurs sont de même ordre que celles trouvées dans les feuilles du *Prunus laurocerasus* en automne et en hiver par les auteurs antérieurs, 158 à 57 (4).

Les feuilles entièrement vertes de la chimère sectorielle n'ont pas des teneurs différentes. Quant aux feuilles apparemment sans chlorophylle, qui ne vivent qu'un an, la teneur moyenne est plus faible, 65.

B. Pour les plantes normales, la réaction de Molisch, partout positive, paraît indiquer la présence d'acide ascorbique dans tous les tissus, y compris les épidermes.

Au mois de juin, les parties et les limbes d'apparence entièrement albinos de la chimère donnaient une réaction positive dans les épidermes dont les chloroplastes étaient visibles par fluorescence (5); en automne et au début de l'hiver, sans doute en raison du vieillissement de ces parties qui sont habituellement caduques, et malgré la permanence dans les épidermes de petits corps à fluorescence rouge, seuls les chloroplastes des cellules stomatiques se colorent en partie.

C. Sur les axes âgés de deux et trois ans, les teneurs moyennes des feuilles, calculées pour chacune des années 1956, 1955 et 1954, constituent une série souvent, mais non toujours, décroissante.

		1956.	1955.	1954.
Teneur moyenne pour l'ensemble des feuilles de l'année	*a*	134	100	102
	b	107	95	66
	c	85	59	–
	d	68	87	–
	e	52	56	70

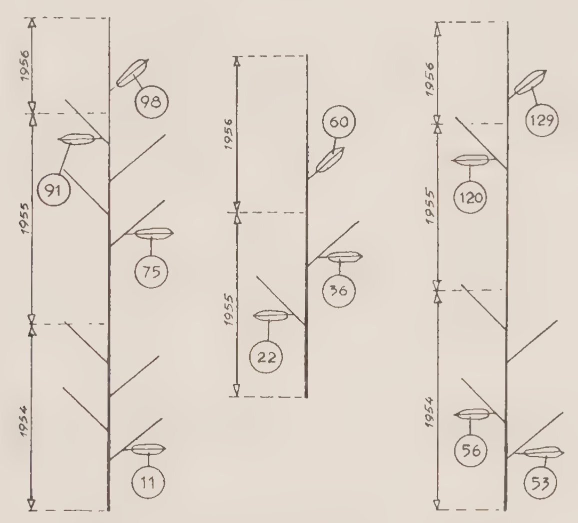
D. Sur un axe, la teneur maximum peut être située en un point quelconque de la série des limbes d'une année. En appelant A la teneur dans la feuille apicale, M celle des feuilles de la région moyenne et B la teneur dans la feuille inférieure, on peut résumer dans un tableau, dans l'ordre des fréquences décroissantes, les cas observés :

$A > B$ deux fois sur trois;

$M > A > B$, $A > M > B$, $B > M > A$, $B > A > M$, ce dernier cas observé une seule fois et sans doute accidentel.

Deux cas n'ont jamais été rencontrés : $M > B > A$, $A > B > M$.

Le type de répartition des teneurs peut être complètement différent pour chacune des pousses annuelles d'un axe; ce qui se manifeste par la position du maximum et par la discontinuité entre la teneur dans la feuille de base d'une année et la teneur dans la feuille apicale de la précédente, par exemple 60 (1956) et 115 (1955), 67 (1956) et 79 (1955).



Teneur en acide ascorbique de la feuille inférieure des pousses développées en 1956 sur les différentes régions d'un axe feuillé.

Il semble que les feuilles suivant le lieu et le moment de leur développement, renferment de l'acide ascorbique à une concentration qui ne varie que de façon assez faible au cours des trois années que dure la vie de la feuille.

E. On a déterminé la teneur moyenne en acide ascorbique dans la feuille inférieure, la première formée, pour un certain nombre de pousses de 1956; l'ensemble de ces valeurs paraît constituer un système hiérarchisé du sommet vers la base de l'axe principal et indépendant de l'âge des régions sur lesquelles ces pousses se sont développées, comme le montre la compa-

raison de la teneur moyenne dans la feuille inférieure du rameau avec la teneur de la feuille axillante.

Feuille inférieure.......	91	75	11	36	22	120	56	53
» axillante........	87	102	62	115	90	112	64	67

(*) Séance du 28 janvier 1957.

(1) Les dosages ont été effectués par la méthode dite T.E.E. et toutes les teneurs en acide ascorbique exprimées en milligrammes pour 100 g du poids frais.

(2) Un autre gradient peut être mis en évidence dans le limbe foliaire : celui de la teneur en eau ; exemple :

	Tiers apical.	Tiers moyen.	Tiers inférieur.
Une feuille de la pousse 1956.......	66,4	67,2	67,7
» » 1955.......	65,3	66,6	66,9
Autre feuille de la pousse 1955.......	70,6	70,8	72,6

Si les différences sont constamment de même sens, leur valeur est faible.

Sur le suc d'expression des feuilles de 1956, la mesure du pH ne montre pas de différence entre les trois tiers transversaux du limbe : pH 5,25, 5,20 et 5,20.

(3) Le glucoside est au moins aussi abondant dans les régions blanches que dans les régions vertes.

(4) A. Seybold et H. Mehner, *Sitzber. Heidelberger Akad. der Wiss. Mathem. naturwiss. Klause*, **10**, 1948.

(5) Ainsi cette chimère serait aussi, au moins partiellement, péricline.

PHYSIOLOGIE. — *Présence d'acides aminés libres dans le rumen des Bovins.* Note (*) de MM. **Jean Blaizot** et **Pierre Raynaud**, transmise par M. Albert Vandel (1).

La chromatographie permet de mettre en évidence des acides aminés libres en petite quantité, dans le rumen. Ils sont issus de l'activité métabolique des microorganismes de la panse.

Les méthodes classiques d'analyse, tel le dosage de l'azote monoaminé après précipitation phosphotungstique, ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'acides aminés libres dans le rumen des Bovins (2). Nous avons repris cette question en utilisant la chromatographie et en travaillant sur 13 animaux ayant reçu du foin de Légumineuses.

Lors de la mise à mort, 24 h après le dernier repas, 1000 g d'ingesta environ sont prélevés et homogénéisés : un échantillon de 100 g est soumis à la presse à travers un tamis d'étoffe. Le jus recueilli est clarifié par une précipitation trichloracétique, passé sur échangeur d'ions, élué par l'ammoniaque et finalement concentré à 2 ml sous vide. La chromatographie est pratiquée sur 100 μl du produit final avec les systèmes solvants : butanol acétique et phénol-eau.

L'étude des chromatogrammes montre que la plupart des acides aminés peuvent se rencontrer dans le rumen. Nous en avons identifié 17, mais ne retiendrons tout d'abord que 8 d'entre eux, qui sont constamment présents et relativement abondants. Ils figurent dans le tableau ci-dessous, affectés chacun d'une note; cette note fournit, suivant la méthode de R. Scriban [3], une estimation purement subjective de l'abondance relative des acides aminés par rapport à l'acide glutamique.

(Moyenne des 13 dosages.)

Acide glutamique	100	Leucine	26
Alanine	67	Valine	24
Sérine	50	Acide aspartique	13
Glycine	48	Thréonine	8

La comparaison avec des taches témoins permet d'évaluer l'ordre de grandeur de la concentration en acide glutamique à 1 mg pour 100 g de matière fraîche initiale.

Chose remarquable, la concentration totale en acides aminés libres dans la panse, 24 h après le repas, est *moins élevée que dans l'aliment* lui-même. De plus, l'acide aspartique, la glutamine, la proline, abondants dans la luzerne sous forme libre ne sont point retrouvés, ou fort peu, dans le rumen.

Les acides aminés libres du foin de luzerne estimés par la même méthode que ci-dessus donnent la liste suivante :

Asparagine	100	Proline	60
Glutamine	80	Alanine	56
Acide aspartique	80	Acide glutamique	52
Leucine	70		

On voit que les concentrations sont beaucoup plus homogènes dans l'aliment que dans les ingesta de 24 h; une absorption sélective dans le rumen ne peut rendre compte de toutes les différences observées; elles doivent donc être attribuées à l'activité métabolique des microorganismes.

Des conclusions analogues peuvent être tirées de l'étude des 9 autres acides aminés que nous avons identifiés et dont certains ne sont pas présents à l'état libre dans la luzerne.

Il paraît donc légitime de conclure que les acides aminés libres du rumen, d'ailleurs fort peu abondants, représentent une étape fugitive de l'élaboration des protéines microbiennes aux dépens de l'azote alimentaire.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle C. Aurières.

(2) P. Raynaud, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 83-96.

(3) *Thèse Sc. Nat.*, Lille, 1951.

PROTISTOLOGIE. — *Sur deux nouvelles formes d'Infusoires* Ophryoscolecidæ *trouvées chez le Bouquetin des Alpes* (Capra ibex ibex *L.* 1758). Note de

Mme Cécile Noirot Thimothée et M. Marcel A. J. Couturier, présentée par M. Léon Binet.

L'un des auteurs a eu l'occasion, grâce au Conseil d'administration du Parc national du Grand Paradis (Italie) et de l'Inspection fédérale des Forêts (Suisse), de faire l'autopsie de plusieurs bouquetins des Alpes. En vue de l'étude des Infusoires, il a recueilli le contenu des panses immédiatement après la mort des animaux, l'a fixé dans une solution de formol à 10 % et l'a adressé à son collègue parisien qui en a fait l'analyse. Celui-ci a découvert deux nouvelles formes d'Infusoires de la famille des *Ophryoscolecidæ* provenant de deux bouquetins mâles : l'un (n° 1) âgé de 9 ans, abattu le 20 juin 1956 à Arolla, Valeille, P.N.G.P. (Italie), à 2 350 m d'altitude, l'autre (n° 2) dans sa huitième année, tué le 3 novembre 1956 au Bec Rouge du mont Pleureur, Val-de-Bagnes, Valais (Suisse), à 1900 m d'altitude, et offert à l'un de nous par l'Inspection fédérale des Forêts.

La faune infusorienne de la panse du Bouquetin des Alpes est fort mal connue puisqu'on ne possède sur ce sujet qu'une seule étude, celle de Wertheim [1], encore celui-ci n'a-t-il pu examiner qu'un seul individu. Dans nos échantillons, les Infusoires étaient nombreux, en bon état de conservation, et appartenaient tous à la famille des *Ophryoscolecidæ*. A côté de formes déjà connues et plus ou moins répandues chez d'autres Ruminants [2], se trouvaient deux formes nouvelles :

1° *Entodinium anteronucleatum* Dogiel 1925 forma *minus* n. f. (*fig.* 1). Chez cet Infusoire trouvé dans l'échantillon n° 2, comme chez *Entodinium*

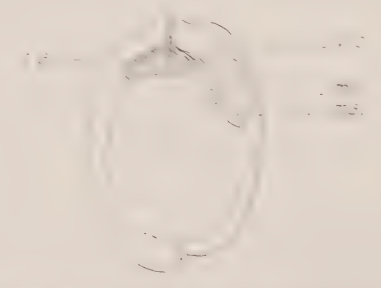


Fig. 1. — *Entodinium anteronucleatum minus*, vu par le côté gauche; *ma.*, macronucleus; *mi.*, micronucleus; *v. c.*, vacuole contractile; *z. a.*, zone adorale de membranelles rétractée. (× 1 000 env.)

anteronucleatum f. *læve* observé par Dogiel [3] dans l'estomac d'un renne, le macronucleus, court et relativement épais, est toujours situé dans la moitié antérieure du corps. Mais les Infusoires du Bouquetin sont plus petits

que ceux du Renne et aussi de forme plus allongée, comme l'indique la valeur du rapport longueur/largeur :

	E. anteronucleatum	
	læve.	*minus.*
Longueur	63 μ (51-80)	34,8 μ (27-46)
largeur	43 μ (39-49)	21,6 μ (17-31)
L/*l*	1,45	1,61

De plus, chez *E. a. minus*, la région préanale est assez développée et a tendance à former un petit lobe arrondi, bien différent de celui d'*E. a. monolobum* Dogiel 1925, lequel est plutôt pointu.

2° *Eudiplodinium neglectum* Dogiel 1925 forma *ibicis* n.f. (*fig.* 2). Présent dans les échantillons 1 et 2, cet Infusoire possède une plaque squelettique sur le côté droit du corps et se rattache donc sans aucun doute au grand groupe *Eudiplodinium neglectum* tel que l'a conçu Dogiel (4). Comme

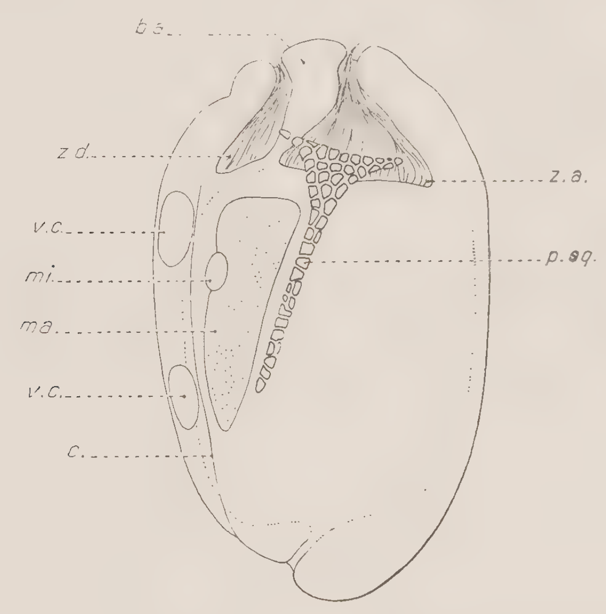


Fig. 2. — *Eudiplodinium neglectum ibicis*, vu par le côté droit; *b. a.*, bouchon apical; *c.*, côte cuticulaire; *ma.*, macronucleus; *mi.*, micronucleus; *p. sq.*, plaque squelettique; *v. c.*, vacuoles contractiles; *z. a.*, zone adorale de membranelles; *z. d.*, zone dorsale de membranelles (les deux zones de membranelles sont rétractées). (× 1 000 env.)

E. n. tarandi (5), il possède une côte cuticulaire, dorsale au macronucleus, mais il est plus petit, moins large surtout et la forme du macronucleus est bien différente : l'extrémité antérieure est plus épaisse, le bord dorsal presque rectiligne et non incurvé, et enfin l'encoche où vient se loger le micronucleus est nettement plus postérieure; la distance qui la sépare de l'extrémité antérieure du macronucleus est au moins égale au tiers de la longueur totale de ce dernier. Cette forme de macronucleus rappelle

l'*Eudiplodinium neglectum* trouvé récemment par Kraschenninnikow ([6]) chez l'Élan (*Alces americana*), mais cet Infusoire se caractérise d'autre part par la présence d'une ligne cuticulaire transversale dans la région ventrale du corps. Enfin les dimensions d'*Eudiplodinium neglectum ibicis* sont assez différentes, comme en témoigne le tableau ci-après :

	E. n. tarandi.	*E. n.* (de l'Élan).	*E. n. ibicis.*
Longueur	85 μ (74-105)	81,3 μ (67,2-112)	69,3 μ (57-85)
largeur	62 μ (60- 72)	62,2 μ (48,8- 84)	39,8 μ (31-47)
L/*l*	1,36	1,2	1,74

La découverte de ces deux formes nouvelles d'*Ophryoscolecidæ*, chez un hôte à peine étudié jusqu'à présent, plaide en faveur de l'existence d'une certaine spécificité parasitaire, bien que celle-ci ait été parfois mise en doute. Certes elle n'est pas aussi étroite que celle que l'on observe, par exemple, entre les Batraciens et les Opalines, ou encore entre les Termites et les Flagellés de leur panse rectale. Cependant, à côté d'espèces rencontrées chez la plupart des Ruminants examinés, il en existe d'autres qui sont plus ou moins strictement inféodées à tel hôte ou tel groupe d'hôtes, comme l'un de nous ([7]) a pu le constater récemment à propos d'une étude sur les Infusoires de diverses Antilopes. Il serait très instructif à cet égard de pouvoir examiner le contenu de la panse d'un grand nombre de Ruminants sauvages.

Les autorités italiennes et suisses, ainsi que les gardes du Parc National du Grand Paradis et de la Réserve du mont Pleureur nous ont permis de faire cette étude d'après un matériel particulièrement précieux. Nous espérons pouvoir continuer nos travaux sur ce sujet grâce à l'aide de l'Italie et de la Suisse.

([1]) *Zool. Anz.*, 104, 1933, p. 15-25.
([2]) Une étude plus détaillée sera publiée ultérieurement.
([3]) *Arch. russes Protistol.*, 4, 1926, p. 43-65.
([4]) *Arch. f. Protistenk.*, 59, 1927, p. 1-288.
([5]) Nous suivons ici la nomenclature de Wertheim (1935).
([6]) *J. Protozool.*, 2, 1955, p. 123-134.
([7]) C. Noirot-Timothée, *Bull. I. F. A. N.* (sous presse).

BIOLOGIE. — *Morphogenèse de la gonade de l'Oniscoïde hermaphrodite* Rhyscotoides Legrandi. Note (*) de M. **Gabriel Johnson**, transmise par M. Albert Vandel.

Chez *Rhyscotoides Legrandi* étudié de la naissance au stade adulte (1,5 à 5,3 mm) la gonade est initialement hermaphrodite, la séparation des voies ♂ et ♀ se fait à la taille de 2,2 mm, la 1re poussée spermatogénétique à 2,7, la 1re poussée ovogénétique à 3; les individus fécondés à 3,5 deviennent gravides à 3,8 mm. Il n'y a aucune possibilité d'autofécondation.

H. G. Jackson (¹) montra le premier que toutes les espèces du genre *Rhyscotus* (²) étaient hermaphrodites protérandriques. En fait, l'ensemble des considérations de l'auteur n'était fondé que sur des examens d'individus plus ou moins bien conservés dans l'alcool. Il s'avérait indispensable de reprendre cette étude sur un matériel frais.

La taille L de *Rhyscotoides Legrandi*, l'espèce originaire du Togo que j'ai décrite dans une Note précédente (³), varie de 1,3 à 5,3 mm.

a. Chez les spécimens de L = 4,5 mm, la gonade comporte une partie ♂ et une partie ♀.

Voie ♂ : elle est conforme au schéma décrit chez les Oniscoïdes gonochoriques. Les testicules sont appliqués contre le tube digestif et situés au-dessus des cœcums mésentériques; ils comprennent trois utricules testiculaires. Le plus interne T_1 se détache au niveau du 2ᵉ segment du péréion, le suivant T_2 au niveau du 3ᵉ et le dernier T_3 au niveau du 4ᵉ. Les testicules bourrés de spermatozoïdes se réunissent en un canal qui aboutit à une poche volumineuse située entre le 6ᵉ et le 7ᵉ somite et que Jackson appelle « vésicule séminale », enfin le canal déférent aboutit à l'apophyse génitale après avoir contourné extérieurement les cœcums hépatiques.

Voie ♀ : l'ovaire s'accole au canal qui fait suite au trois utricules testiculaires. Il est situé entre le 4ᵉ et le 6ᵉ somite, du côté interne et appliqué contre le tube digestif. Il contient toujours deux ovocytes en voie de grand accroissement : ceci explique pourquoi il y a au plus quatre pulli à la naissance. L'oviducte s'insère à la base de l'ovaire, du côté externe. Il débute par une petite vésicule qui contient toujours des spermatozoïdes destinés à féconder les portées successives; il se continue par un renflement et débouche à la base de la 5ᵉ paire de péréiopodes. J'ai pu mettre en évidence une formation chitineuse toujours présente dans l'oviducte des Oniscoïdes gonochoriques, appelée « réceptacle séminal » par Schöbl (⁴).

L'examen des coupes histologiques de la gonade adulte montre que l'ovaire a sa paroi propre constituée par une seule couche de cellules, distincte de celle de la voie ♂. Il y a donc indépendance totale des voies ♂ et ♀.

On peut se demander si cette indépendance est acquise précocement et notamment avant la maturité des spermatozoïdes, rendant impossible toute autofécondation. Il faut donc étudier les gonades des plus jeunes individus aux adultes par coloration *in toto* et par coupes.

b. A sa naissance *R. Legrandi* mesure 1,3 à 1,5 mm. La dissection d'un individu de 1,5 mm montre que la gonade est déjà hermaphrodite : T^1, T^2, T^3, sont visibles sous la forme de cordons cellulaires pleins. L'ébauche ovarienne apparaît comme une hernie latérale située primitivement du côté externe après la jonction des trois utricules. La partie

distale se présente sous la forme d'un filament ténu qui se perd dans le tissu conjonctif des derniers péréionites.

L'interprétation de Jackson selon laquelle « les ovaires font leur apparition dans les spécimens qui ont tous les signes extérieurs de la phase ♂ » est donc incomplète : l'ébauche ovarienne apparaît beaucoup plus précocement, avant toute différenciation des caractères sexuels secondaires ♂.

c. L = 2 mm. La partie testiculaire et la partie ovarienne se sont considérablement allongées. Au-delà de leur jonction, la gonade se prolonge par trois tractus pleins : le tractus proximal, qui aboutit à la base du 5ᵉ péréiopode, correspond au futur oviducte; le tractus distal, qui court jusqu'à la partie médiane du dernier segment thoracique, correspond au futur canal déférent, il offre un renflement qui est l'ébauche de la « vésicule séminale » de Jackson; le tractus médian, qui disparaît à la taille de 2,2 mm, semble correspondre au tractus du 6ᵉ péréionite observé par J. J. Legrand et A. Vandel chez les Oniscoïdes gonochoriques [3].

d. L = 2,2 mm. L'ensemble de la partie ♂ de la gonade (utricules et tractus) se présente sous la forme d'un tube creux. L'étude des coupes sériées montre l'existence d'une cloison conjonctive séparant nettement la voie ♂ de la voie ♀.

e. L = 2,7 mm. Dans chaque utricule testiculaire, on peut déceler deux zones : l'une avec des gonies et des spermatocytes typiques, l'autre, inférieure, riche en noyaux de Sertoli, avec des spermatozoïdes. Ces derniers sont absents de la vésicule séminale et du canal déférent. C'est donc à cette taille que se fait la première poussée spermatogénétique. L'ovaire ne contient encore que des ovogonies. L'oviducte présente une ébauche de renflement.

f. L = 3 à 3,3 mm. La vésicule séminale et le canal déférent sont bourrés de spermatozoïdes. Les ovocytes de premier ordre commencent leur accroissement : c'est l'indice d'une première poussée ovogénétique. Le « réceptacle séminal » apparaît dans l'oviducte qui se renfle de façon considérable. L'individu fonctionne déjà comme ♂ mais ses produits ♀ ne sont pas mûrs : il y a donc bien hermaphrodisme protérandrique comme l'avait admis Jackson.

g. L = 3,5 mm. On trouve entre la base de l'ovaire et le renflement de l'oviducte une petite vésicule qui contient des spermatozoïdes. Ceux-ci ne pouvant provenir de la partie ♂ de la gonade, résultent d'un accouplement : l'individu s'est donc comporté comme une ♀.

h. L = 3,8 et 3,9 mm. *R. Legrandi* est souvent gravide à ces tailles.

i. L = 4,2 et 5,3 mm. La gonade présente le même aspect que celui décrit chez les individus de 4,5 mm, c'est-à-dire que parallèlement aux cycles ovogénétiques se poursuivent des cycles spermatogénétiques.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

(1) *Quart. J. Micr. Sc.*, **71**, 1928, p. 527-539.

(2) Il s'agit en réalité du genre *Rhyscotoides* Arcangeli, 1950.

(3) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, **81**, 1956, p. 106-115.

(4) *Archiv. Mikros. Anat.*, **17**, 1880.

(5) *Bull. Biol. France Belgique*, **82**, 1948, p. 79-94.

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Étude du fonctionnement de la galactoside-perméase d'*Escherichia coli. Note de MM. **Adam Kepes** et **Jacques Monod**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'accumulation des galactosides par *Escherichia coli* correspond à un régime stationnaire dans lequel l'entrée du substrat dans la cellule serait catalysée par un système spécifique, tandis que la sortie s'effectuerait à une vitesse proportionnelle à la concentration intracellulaire de galactoside et indépendante de l'activité du système spécifique.

On sait (1), (2), (3) que l'accumulation de galactosides par *E. coli* possédant la galactoside-perméase est conforme à une isotherme :

$$G_{in} = \frac{y}{c}\,\frac{G_{ex}}{G_{ex}+K}, \qquad (1)$$

où G_{in} est la quantité de galactoside intracellulaire à l'équilibre en présence d'une concentration extérieure G_{ex}; y/c est une constante dite « capacité », dépendant du degré d'induction des cellules et de la structure du galactoside; K est une « constante de dissociation », caractéristique d'un galactoside et indépendante de l'état d'induction [*cf.* également (4), (5)].

Deux hypothèses peuvent expliquer cette relation :

1. *Hypothèse stœchiométrique.* — Le galactoside est adsorbé sur des récepteurs spécifiques en quantité stœchiométrique. K est, dans ce cas, la constante de dissociation du complexe récepteur-galactoside.

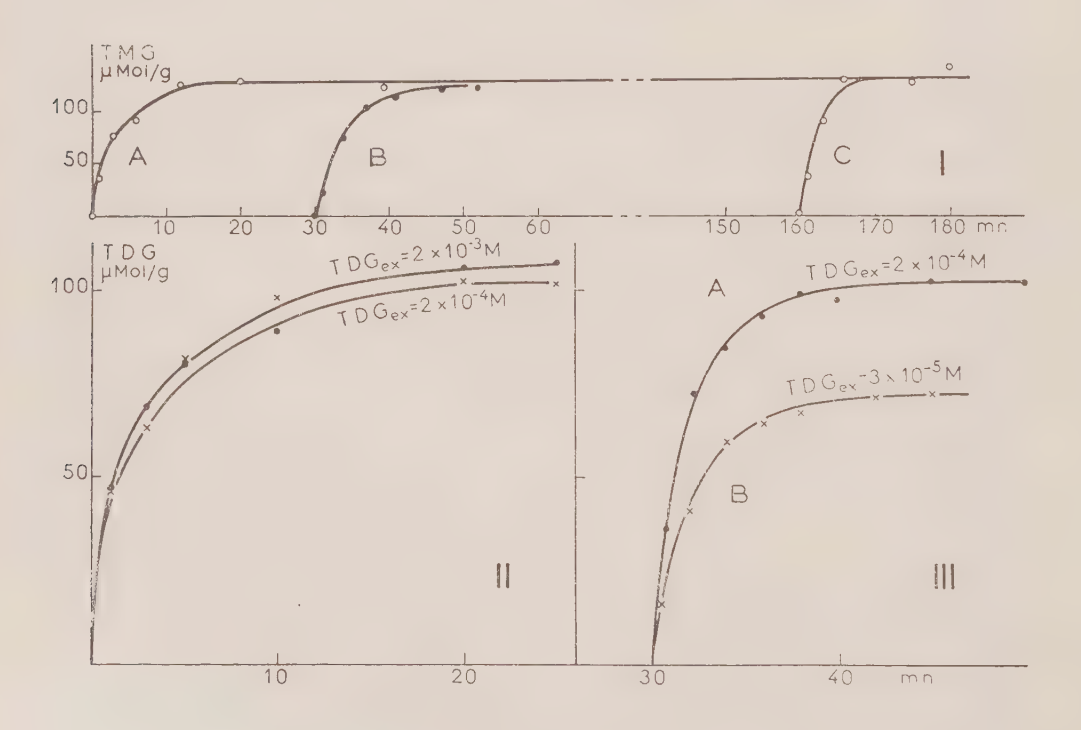
2. *Hypothèse de la perméase.* — Un système spécifique (la galactoside-perméase) catalyse l'entrée dans la cellule du galactoside qui en ressort par une voie indépendante, à une vitesse proportionnelle à son niveau de concentration intracellulaire (2), (3). Dans ce cas, G_{in} résulte d'un régime stationnaire où l'entrée et la sortie s'équilibrent; K est la constante de dissociation du complexe perméase-galactoside; y exprime l'activité de la perméase; c est la constante de vitesse de la réaction de sortie.

Le présent travail apporte des arguments en faveur de l'hypothèse 2.

Les expériences sont effectuées avec une souche de *E. coli* à β-galactosidase et à galactoside-perméase constitutives : ML 3089. Des cultures en croissance exponentielle sur milieu minéral maltosé sont additionnées de 50 μg/ml de chloramphénicol avant l'expérience. Les substrats employés sont le β-méthyl-

D-thiogalactoside (TMG) et le β-D-thiodigalactoside (TDG) soit marqués par ^{35}S, soit non radioactifs. Les suspensions sont mises en contact avec le substrat dans des fioles agitées en bain thermostatique. Des prises d'essai de 1 ml sont instantanément diluées dans 10 ml de milieu minéral à 0° C et filtrées sur des membranes « millipores », puis lavées avec deux fois 2 ml du même milieu glacé. Les filtres séchés servent directement à la mesure de la radioactivité du thiogalactoside intracellulaire.

Résultats. — *a.* Des volumes égaux d'une même suspension sont équilibrés, à 15° C, avec du TMG non radioactif, à la concentration finale de 10^{-3} M. A des temps variables, ils sont additionnés d'un volume quatre fois plus faible d'une solution du même substrat radioactif, à la même concentration. La courbe A du graphique I correspondant à la fiole qui a reçu simultanément un mélange de TMG radioactif et non radioactif, montre la vitesse d'entrée initiale et la constance de G_{in} en régime stationnaire. Les courbes B et C montrent que pendant toute la durée du régime stationnaire, le TMG intracellulaire non radioactif s'échange contre le TMG radioactif du milieu. Ce résultat, illustrant le fait que G_{in} correspond à un régime stationnaire, est qualitativement compatible avec l'hypothèse 1 comme avec l'hypothèse 2.



b. Deux volumes égaux d'une même suspension sont mis en contact, à 30° C, avec du TDG radioactif, aux concentrations finales 2.10^{-4} M et 2.10^{-3} M. On mesure la vitesse d'entrée dans les deux cas. Ces deux concentrations

sont respectivement 10 et 100 fois supérieures à K_{TDG}. Le graphique II montre qu'effectivement G_{in} à l'équilibre diffère très peu dans les deux expériences. Ce graphiqne montre en même temps que la vitesse d'entrée du substrat est sensiblement la même dans les deux cas. Ce résultat exclut que l'entrée soit contrôlée, comme le suppose la première hypothèse, par une vitesse de diffusion qui serait proportionnelle à la concentration de TDG employée dans chaque cas. En revanche, ce résultat est prévu par la seconde hypothèse, puisque la perméase catalysant l'entrée du TDG serait pratiquement saturée aux deux concentrations.

c. L'expérience représentée par le graphique III montre la vitesse d'échange du TDG radioactif contre du TDG non radioactif préalablement équilibré en régime stationnaire, à 26° C. Pour la courbe A, la concentration du TDG est 2.10^{-4} M, donc saturante ; pour la courbe B, elle est 3.10^{-5} M, légèrement supérieure à la demi-saturation. Les courbes continues tracées correspondent, pour les deux cas, à l'équation $G_t = G_\infty\left(1 - 2^{\frac{-t}{T}}\right)$ qui décrit la vitesse d'échange en régime stationnaire avec la même constante de temps de demi-échange $T = 1,35$ mn. G_{in} est donc proportionnel à la vitesse d'entrée $y\,G_{ex}/(G_{ex} + K)$. K représente bien alors la constante de dissociation de la perméase catalysant l'entrée, tandis que *c* est constant.

d. Deux suspensions équilibrées pendant 30 mn à 26° C, avec du TMG 10^{-3} M, sont additionnées de TDG 10^{-4} M. L'une des fioles contenant du TMG radioactif et du TDG non radioactif, permet de suivre la sortie du TMG préalablement accumulé ; l'autre, contenant du TMG non radioactif avec du TDG radioactif, permet de suivre l'entrée de ce dernier dans les mêmes conditions. Quand le nouvel état stationnaire est atteint, 15 μ mol/g de TDG sont pris par les cellules alors que 103 μ mol/g de TMG sur 134 μ mol/g préalablement concentrées sont libérés. Ce résultat exclut formellement que la compétition ait lieu au niveau de récepteurs stœchiométriques. Au contraire, le déplacement du TMG par le TDG est conforme quantitativement aux prévisions de l'hypothèse perméasique, compte tenu des affinités respectives des deux substrats pour la perméase.

(1) G. N. Cohen et H. V. Rickenberg, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 466.

(2) J. Monod, *Acad. Press Inc. Pub.*, New York, 1956, p. 7.

(3) H. V. Rickenberg, G. N. Cohen, G. Buttin et J. Monod, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 829.

(4) F. Stoeber (à paraître).

(5) G. N. Cohen et H. V. Rickenberg, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 693.

PHARMACOLOGIE. — *Le rôle de l'eau dans les phénomènes antagonistes de l'anesthésie cornéenne chez le Lapin.* Note de MM. **Raymond Charonnat** et **Paul Lechat**, présentée par M. Léon Binet.

Plusieurs types d'expériences sont apportés en faveur de l'existence d'une union réversible entre les récepteurs des terminaisons nerveuses et un anesthésique local, la cinchocaïne; la rupture de l'équilibre par apport d'eau est l'un des processus antagonistes de l'anesthésie cornéenne, mais il ne peut être le seul.

Des applications prolongées (10 mn) de solutions de chlorhydrate de cinchocaïne (0,1-0,25 °/₀₀) en excès, sur la cornée du Lapin laissent voir assez souvent des retards manifestes dans le départ de l'anesthésie; elle ne devient notable qu'après l'éloignement de la solution placée dans le cul de sac oculopalpébral; le phénomène n'est pas assez constant pour permettre une expérimentation sûre.

Le renouvellement en cours d'anesthésie (vers l'acmé) de l'application (pendant 5 mn) de la solution du même sel qui, au début de l'expérience a déclenché l'anesthésie cornéenne, amène en général une chute brutale de l'intensité d'anesthésie; celle-ci est mesurée, rappelons-le, par le nombre de coups nécessaire pour obtenir la fermeture des paupières; le protocole expérimental a été décrit et discuté récemment [1].

Ces observations, assez inattendues, méritant un examen plus approfondi, nous avons modifié les conditions d'application de l'anesthésique; la solution de chlorhydrate de cinchocaïne (0,1 °/₀₀) est laissée pendant 2 mn dans le cul de sac (et ensuite évacuée) à maintes reprises, aux temps 0, 10, 5 mn, puis de 10 en 10 mn; l'intensité d'anesthésie est observée par la technique citée aux 3, 6, 10 mn et de 5 en 5 mn. La courbe d'anesthésie présente alors de grandes oscillations, chaque bain provoquant en général une remontée de l'intensité anesthésique, mais après un nombre variable de bains (10 à 15) selon les animaux la valeur de l'anesthésie tombe exactement à zéro et les bains ultérieurs sont strictement inactifs. Le même phénomène s'observe quand on change la nature de l'anesthésique dans les bains successifs (cinchocaïne, puis cocaïne, tétracaïne, lignocaïne, procaïne).

L'impuissance finale de la cornée à subir l'anesthésie résulte-t-elle d'une fatigue ou d'une accoutumance quelconque ? Assurément non; il suffit alors d'injecter dans les veines de l'animal observé, l'une des substances qui s'opposent à l'antianesthésie, notamment le tartrate d'ergotamine (0,25 mg/kg); on voit ainsi l'anesthésie repartir et atteindre, sans application nouvelle d'anesthésique, une valeur globale souvent très supérieure à celle qui vient d'être observée dans l'anesthésie « entretenue ». Tout se passe comme si l'anesthésique s'accumulait au voisinage des

terminaisons nerveuses sans avoir la possibilité d'agir. Un bain de soluté à 9 ‰ de chlorure de sodium appliqué 2 mn sur la cornée, avant l'injection de tartrate d'ergotamine, déplace l'anesthésique et l'ergotamine n'a plus alors qu'un effet négligeable.

Une action antagoniste de l'eau peut être obtenue par l'effet lacrymogène de l'isosulfocyanate d'allyle, l'anesthésie cornéenne est annulée presque instantanément; le bromacétate d'éthyle, la bromacétophénone n'ont pas sur le Lapin l'effet lacrymogène si constant chez l'Homme dans les mêmes conditions et ne modifient pas le cours de l'anesthésie. L'application d'eau distillée sur la cornée suffit même pour suspendre ou réduire fortement une anesthésie cornéenne en plein développement.

L'application d'un collyre à 2 ou à 5 % de sulfate d'atropine (une seule goutte) sur une cornée qui vient de retrouver sa sensibilité par apport hydrique, interne ou externe, amène en général en quelques minutes une dessiccation nette de la muqueuse et l'anesthésie reprend immédiatement des valeurs importantes, souvent très fortes. L'atropine n'a pas d'effet anesthésique dans ces conditions quand on l'applique en premier lieu; son application après celle de l'eau échoue parfois, surtout avec la solution à 5 % qui peut amener de l'irritation et des larmes; elle échoue régulièrement si l'on utilise la solution à 1 % en bain prolongé 2 mn.

Une hydratation excessive de la zone superficielle de la cornée où se trouvent les terminaisons nerveuses aboutit donc à rompre l'union entre les récepteurs et l'anesthésique. La régression spontanée de l'anesthésie ne peut toutefois être expliquée par ce seul phénomène, car à la fin d'une anesthésie normale, l'apport d'une goutte de solution à 2 ou 5 % de sulfate d'atropine ne laisse voir aucun retour d'anesthésie. Par contre, l'injection intraveineuse de 1 mg/kg de ce produit provoque un rappel d'anesthésie par un mécanisme qui doit être assez différent du précédent.

Le rôle défavorable de l'eau dans l'action des anesthésiques étudiés ici permet d'interpréter divers phénomènes et notamment la difficulté de l'anesthésie locale dans les tissus œdématiés.

(1) R. Charonnat et P. Lechat, *Académie de Pharmacie*, séance du 23 janvier 1957, à paraître aux *Annales Pharmaceutiques françaises*.

PHARMACOLOGIE. — *Sur quelques aminométhylbenzoylbenzodioxans et leurs propriétés pharmacologiques*. Note de M. **Albert Funke**, Mlle **Nérina Cibrario** et M. **Joseph Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Recherches relatives à la préparation, à la structure et aux activités pharmacologiques, en particulier analgésiques, de quelques nouveaux aminométhylbenzoylbenzodioxans.

Les aminométhylbenzodioxans, étudiés d'abord par Fourneau et Bovet, sont surtout connus par leurs propriétés adrénolytiques [1].

Nous avons constaté qu'en substituant leur noyau aromatique par un groupe acyle ces propriétés disparaissent. Par contre, si ce groupe est représenté par un radical benzoyle, on observe d'autres activités pharmacologiques, en particulier analgésiques.

Ceci nous a paru d'autant plus intéressant que nous avons déjà rencontré de telles propriétés dans une série d'hétérocycles oxygénés voisine, celle des aminométhylcoumaranes Ar-acylés [2].

Mais dans la série des benzodioxans Ar-acylés, plusieurs isomères sont possibles dont l'activité peut être différente et il était indispensable de préciser la structure moléculaire de chacun d'eux. C'est pourquoi l'un de nous a décrit une synthèse des amino-méthyl-3 benzoyl-7 benzodioxans, tandis que la synthèse habituelle conduit à un mélange des deux isomères dont on peut isoler les aminométhyl-2 benzoyl-7 benzodioxans qui se forment en majeure partie [3].

Une troisième méthode de synthèse plus rapide et plus générale, consistant à faire réagir sur le chlorométhyl-benzodioxan un chlorure d'acide en présence de chlorure d'aluminium suivant la méthode de Friedel-Crafts, nous a donné également en prépondérance les chlorométhyl-2 benzoyl-7 benzodioxans. Dans une publication ultérieure nous décrirons en détails ces préparations.

Les activités analgésiques ont été déterminées chez la Souris avec une variante de la méthode de la plaque chauffante de G. Woolfe et A. D. Mac Donald [5] décrite dans des publications antérieures de ce Laboratoire [6]. Elles sont rassemblées, avec les toxicités chez le même animal, dans le tableau.

Dans les conditions expérimentales utilisées, les quatre composés en position 2 sont des analgésiques puissants, plus actifs que la Péthidine, trois d'entre eux étant au moins égaux à la morphine.

On observera que les dérivés de la morpholine sont plus actifs que ceux de la pipéridine et que la *p*-méthoxylation augmente le pouvoir analgésique. Ces influences structurales sont nettes si l'on compare le 3 633 CT ou le 3 638 CT au 3 570 CT ; par contre, les différences entre les 3 633 CT, 3 638 CT et 3 639 CT sont faibles et statistiquement non significatives.

L'intérêt de ce groupe d'analgésiques nouveaux réside, non seulement dans leur haute activité mais aussi dans le fait que leur coefficient thérapeutique, chez la Souris, est voisin de celui de la morphine alors que, pour les autres analgésiques de synthèse (Péthidine, amidone), les coefficients thérapeutiques sont nettement inférieurs à ceux de l'alcaloïde naturel.

D'une façon générale, les autres propriétés pharmacologiques de ces composés, en position 2, les apparentent à la morphine, avec toutefois

des différences, qualitatives et quantitatives, qui seront décrites ultérieurement. Nous nous limiterons ici à signaler qu'ils ne dépriment pas l'hypertension adrénalinique chez le Chien anesthésié et que certains d'entre eux possèdent une activité anesthésique locale appréciable.

Activités analgésiques et toxicités chez la Souris (voie sous-cutanée).

Composés de formule générale : R, CO, O, O, CH_2R_1 (positions 2, 3, 6, 7)

N° CT.	R.	R_1.	Position.	F (**) (°C).	D. A. 50 (*).	D. L. 50 (*).	Coefficient thérapeutique.
3 570.....	H	—N	2	233	18 (15,6–20,7)	400 (364–452)	22
3 633.....	H	—N O	2	178	11,8 (9,6–14,4)	290 (240–350)	25
3 638.....	OCH_3	—N	2	181	11 (9–13,4)	280 (230–335)	25
3 639.....	OCH_3	—N O	2	160	9 (7,4–10,8)	330 (275–395)	37
3 656.....	H	—N	3	193	> 200	> 400	–
3 657.....	H	—N O	3	179	≃ 200	> 800	–
Morphine					12 (9,5–15,2)	405 (362–453)	34
Péthidine					26 (19,5–36,5)	195 (17–22)	6

(*) D. A. 50 : Doses analgésiques 50 %. D. L. 50 : Doses léthales 50 %. Ces doses sont exprimées en mg/kg s. c. Les nombres entre parenthèses représentent les limites fiducielles pour P : 0,05; toutes ces valeurs ont été calculées avec la méthode graphique de Lichtfield et Wilcoxon ([4]). D'une façon générale, cinq groupes d'animaux, au minimum, ont été traités pour chaque produit, chaque groupe comportant au moins 10 souris. Dans le cas des produits peu actifs (3 656 CT et 3 657 CT) on a réalisé seulement une estimation préalable avec deux ou trois lots de 5 ou 10 souris. Les mortalités étaient relevées après 48 h. On a considéré comme analgésiées les souris qui présentaient, 30 mn après l'injection, un allongement du temps de réaction hautement significatif ($P \leq 0,01$). La sévérité de ce critère, de même que la température relativement élevée de la plaque chauffante (58°C) contribuent à augmenter les doses analgésiques qui, pour la morphine et la péthidine, sont supérieures à celles fournies en général dans la littérature.

(**) Microbloc de Kofler.

Les deux corps en position 3 n'ont pas d'activité analgésique notable. Comme pour leurs isomères en position 2, le pouvoir adrénolytique est médiocre ou nul. L'un d'entre eux, le 3 656 CT est, comme son isomère, un anesthésique local; ceci montre que ce type d'activité, contrairement au pouvoir analgésique, n'est pas étroitement lié à la position du reste aminé.

(1) E. Fourneau et D. Bovet, *C. R. Soc. Biol.*, **113**, 1933, p. 388.
(2) A. Funke, J. Jacob et K. von Däniken, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 149.
(3) A. Funke, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 360.
(4) J. T. Lichtfield et F. Wilcoxon, *J. Pharmacol.*, **96**, 1949, p. 99.
(5) *J. Pharmacol.*, **80**, 1944, p. 300.
(6) J. Jacob et J. Szerb, *Arch. Int. Pharmacol.*, **90**, 1952, p. 301; J. Jacob et G. Grassi, *Experientia*, **9**, 1953, p. 264.

BACTÉRIOLOGIE. — *Les lactobacilles dominants dans le tube digestif du Porc adulte.* Note (*) de MM. **Pierre Raibaud** et **Maurice Caulet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

245 souches de lactobacilles isolés de la flore dominante dans le tube digestif du Porc adulte ont été identifiées selon la méthode de Briggs. Deux groupes sont prépondérants : des homofermentaires qui s'apparentent à *Lactobacillus acidophilus*, et des hétérofermentaires qui s'apparentent à *Lactobacillus fermenti*.

Dans une précédente Note (1) nous avons montré que la flore dominante, dans tous les segments du tube digestif chez le Porc adulte, était constituée par des lactobacilles, seuls ou associés à d'autres germes. Au sein de ce genre dont la répartition écologique est vaste, quelles sont les espèces représentées chez le Porc ?

Les souches étudiées ont été isolées et purifiées dans le milieu à l'autolysat de levure précédemment décrit (1) à partir de contenus stomacaux et intestinaux prélevés aussitôt après l'abattage des porcs. Les épreuves d'identification sont basées sur les caractères physiologiques et biochimiques indiqués par Briggs (2); croissance à 15° C, 45° C, 48° C, résistance à un chauffage de 90 mn à 60° C et de 30 mn à 65° C, tolérance à 4 % de ClNa, production de CO_2 à partir du glucose, désamination de l'arginine. Outre ces caractères principaux, nous avons étudié : la fermentation de l'amidon, la tolérance à 2 % de ClNa et à 2 % de sels biliaires et l'action sur le lait tournesolé. Nous avons noté également le type de la colonie à l'isolement : le type S, « smooth » qui correspond à des colonies lenticulaires, le type R, « rough », qui correspond à des colonies arborescentes, dont le diamètre peut atteindre 12 mm sur notre milieu.

Les deux grands groupes de lactobacilles — les hétérofermentaires et

les homofermentaires — se rencontrent en flore dominante dans le tube digestif du Porc adulte. Leurs caractères d'identification sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

		106.	139.
Nombre de souches		106.	139.
Types de colonies à l'isolement		S : 90 (*) R : 16	R
Désamination de l'arginine		+	—
Thermorésistance à	60° C (90 mn)	—	—
	65° C (30 mn)	—	—
Croissance à	15° C	—	—
	45° C	+ : 104 — : 2	+ : 109 — : 30
	48° C	—	—
Tolérance à	2 % ClNa	+	+
	4 % ClNa	— : 67 + : 39	— : 134 + : 5
	2 % sels biliaires	—	—
Acide à partir de l'amidon		—	+ : 78 — : 61
Action sur le lait tournesolé		— : 31 A (**) : 45 C (***) : 30	— : 9 A (**) : 8 C (***) : 122

(*) Les chiffres du tableau indiquent le nombre de souches qui présentent le caractère étudié.
(**) A : lait acidifié après 21 jours d'incubation.
(***) C : lait coagulé après 21 jours d'incubation.

Les hétérofermentaires appartiennent au groupe VIII de Briggs, qui comprend *Lactobacillus fermenti*. Cependant, les souches de *L. fermenti* étudiées par Sharpe ([3]) se développent toutes en présence de 4 % de ClNa et certaines en présence de 2 % de sels biliaires, alors que toutes nos souches sont inhibées par 2 % de sels biliaires et 64 % d'entre elles sont inhibées par 4 % de ClNa : il n'y a donc pas identité absolue entre ces souches et les souches typiques de *L. fermenti*. Le tableau montre que les homofermentaires qui dominent chez le Porc donnent des colonies de type R. Nous avons identifié une seule souche d'homofermentaires à colonies de type S : d'après la morphologie il s'agissait d'un lactobacille du type *L. bifidus*. Les 139 souches d'homofermentaires étudiées se rangent dans les groupes I et II de Briggs, auxquels appartient *L. acidophilus*. Leur morphologie — avec des formes d'involution fréquentes — l'absence de croissance à 48° C, la tolérance à 2 % de ClNa sont des caractères de *L. acidophilus* mais aucune de nos souches ne tolère 2 % de sels biliaires, 21 % sont incapables de se développer à 45° C, 56 % fermentent l'amidon en 1 à 3 jours en bouillon, autant de caractères qui n'appartiennent pas à *L. acidophilus* typique. Cependant Mann et Oxford ([4]) ont isolé à partir

de caillettes de chevreaux un lactobacille du type *acidophilus* qui fermentait l'amidon, ainsi que Harrison et Hansen [5] qui l'ont trouvé chez le Dindon.

Les deux types homofermentaires et hétérofermentaires se rencontrent à tous les niveaux du tube digestif depuis l'estomac jusqu'au rectum. Cependant le groupe homofermentaire domine nettement l'autre groupe. Chez certains porcs, le rapport homofermentaire/hétérofermentaire peut atteindre 10 000, mais il est, en général, compris entre 1 et 100 et rarement inférieur à 1. Ce rapport subit d'ailleurs des variations considérables d'un bout à l'autre du tube digestif chez un même animal.

Ainsi, ces deux types de lactobacilles, dont l'un s'apparente à *L. acidophilus* et l'autre à *L. fermenti*, représentent la presque totalité des lactobacilles présents dans le tube digestif du Porc où ils constituent une véritable flore spécifique.

(*) Séance du 28 janvier 1957.

(1) P. Raibaud, M. Caulet et G. Mocquot, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 683.

(2) *J. Gen. Microbiol.*, **9**, 1953, p. 234.

(3) Communication personnelle.

(4) *J. Gen. Microbiol.*, **12**, 1955, p. 140.

(5) *Zbl. Bakt.*, **161**, 1954, p. 125.

SÉROLOGIE. — *Sur les constantes de sédimentation des solutions purifiées d'isoagglutinines humaines anti*-B. Note de Mmes **Sabine Filitti-Wurmser** et **Yvette Jacquot-Armand**, présentée par M. Jacques Duclaux.

On a déterminé les constantes de vitesse de sédimentation des isohémagglutinines $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(OO)$ en solutions purifiées par absorption spécifique et élution.

Des déterminations de vitesses de sédimentation d'isoagglutinines humaines anti-B ont montré qu'il existe entre elles des différences selon le génotype A_1O, OO ou A_1A_1 de l'individu dont proviennent les sérums [1]. Il est donc important de donner à ces mesures une aussi grande précision que possible. Les isoagglutinines anti-B se trouvent à une très faible concentration dans les sérums humains normaux. La plupart de ceux-ci contiennent environ 2 mg/l. La difficulté de doser de très petites quantités d'agglutinine empêche d'expérimenter sur des sérums extrêmement dilués. Or la constante de sédimentation à dilution infinie S_{20} est obtenue en extrapolant la droite qui représente la constante expérimentale en fonction de la différence Δn d'indice de réfraction entre la solution étendue et le tampon. C'est pourquoi nous avons entrepris de soumettre à l'ultracentrifugation des préparations d'agglutinine débarrassées le plus possible des autres protéines du sérum. Des mesures ont été déjà faites [2] dans

ces conditions avec l'agglutinine β (A_1O) et la valeur ainsi trouvée, $S_{20} = 15,5$, n'a pas différé du résultat obtenu sur les sérums.

La présente Note a trait aux isohémagglutinines β (A_1A_1) et β (OO). Afin d'en obtenir des préparations purifiées, nous avons comme précédemment profité de l'exothermicité de la combinaison de ces agglutinines avec l'agglutinogène B. L'agglutinine fixée à 4° C sur des stromas d'hématies B est éluée dans une solution tampon par agitation vers 50° C. Les stromas sont préparés suivant une méthode déjà indiquée ([3]) et qui ne diffère de celle de Boehm que par des détails destinés à éliminer des substances azotées non spécifiques et solubles à 56° C. Le dosage d'azote montre que la teneur en protéines étrangères est réduite dans les liquides d'élution au 1/1000e de sa valeur dans les sérums.

On s'est assuré que les isoagglutinines ne sont pas modifiées au cours de la purification. Pour cela on a comparé à 37 et 4° C leur affinité vis-à-vis de l'agglutinogène B dans les solutions purifiées, avec leur affinité dans les sérums. Il résulte de l'application de la loi d'action de masse que les affinités sont égales si, l'inverse de l'agglutinine fixée par hématie étant portée contre l'inverse de l'agglutinine libre, on obtient des droites de pentes égales. Le tableau I présente pour chaque sorte d'isoagglutinine un type d'expérience.

Tableau I.

	Pentes.			
	Sérums		Élutions	
Génotype du donneur.	37° C.	4° C.	37° C.	4° C.
A_1A_1	2,0	–	2,1	–
OO	4,2	2,6	4,3	2,4

La vitesse de sédimentation est mesurée suivant la méthode de A. Tiselius, K. O. Pedersen et Th. Svedberg ([4]), avec une cellule à deux compartiments ([5]).

Les valeurs de Δn ont été comprises entre 0,0001 et 0,0009, alors que pour les sérums dilués Δn n'était pas inférieur à 0,002. Nous avons effectué 14 mesures pour l'agglutinine β (A_1A_1) et 12 mesures pour l'agglutinine β (OO). Les valeurs des constantes de sédimentation à dilution infinie obtenues par la méthode des moindres carrés et corrigées pour l'effet de température sur la viscosité sont :

Isoagglutinines.	S_{20}.
β (A_1A_1)	$8,4 \pm 0,3$
β (OO)	$5,7 \pm 0,2$

Ces résultats, en précisant les valeurs des constantes de sédimentation des isoagglutinines anti-B, confirment les différences de structure qui avaient été trouvées précédemment.

([1]) S. Filitti-Wurmser, G. Aubel-Lesure et R. Wurmser, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 236.
([2]) R. Wurmser, S. Filitti-Wurmser et Y. Jacquot-Armand, *C. R. Acad. Brasil. Cienci.*, 26, 1954, p. 193.
([3]) Y. Jacquot-Armand et S. Filitti-Wurmser, *Archiv. Sciences Physiol.*, 7, 1953, p. 233.
([4]) A. Tiselius, K. O. Pedersen et Th. Svedberg, *Nature*, 140, 1937, p. 848.
([5]) Nous avons utilisé l'appareil Spinco de la Station d'Ultracentrifugation du Centre National de la Recherche Scientifique. Les mesures ont été faites avec l'aide de M. Navier.

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 17 décembre 1956.)

Note présentée le même jour, de M. *Pierre-A. Jacquet*, Nouvelle méthode pour le polissage électrolytique rapide des surfaces et ses applications métallographiques :

Page 2069, légende de la figure 2, *au lieu* de Laiton à 52,3 % Cu — 55,54 % Zn — 1,60 % Fe, *lire* Laiton à 46,1 % Cu — 52,3 % Zn — 1,60 % Fe.